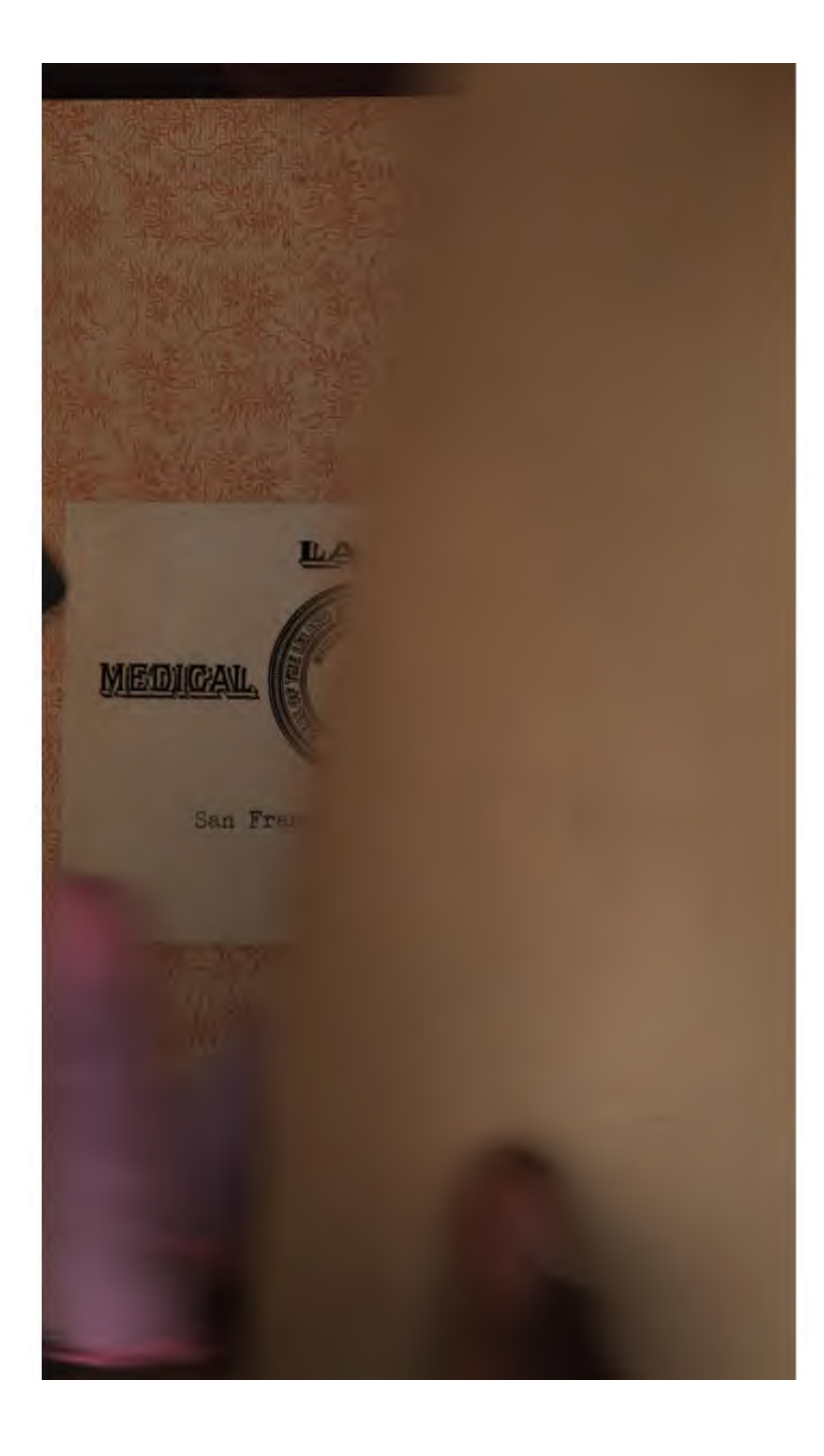
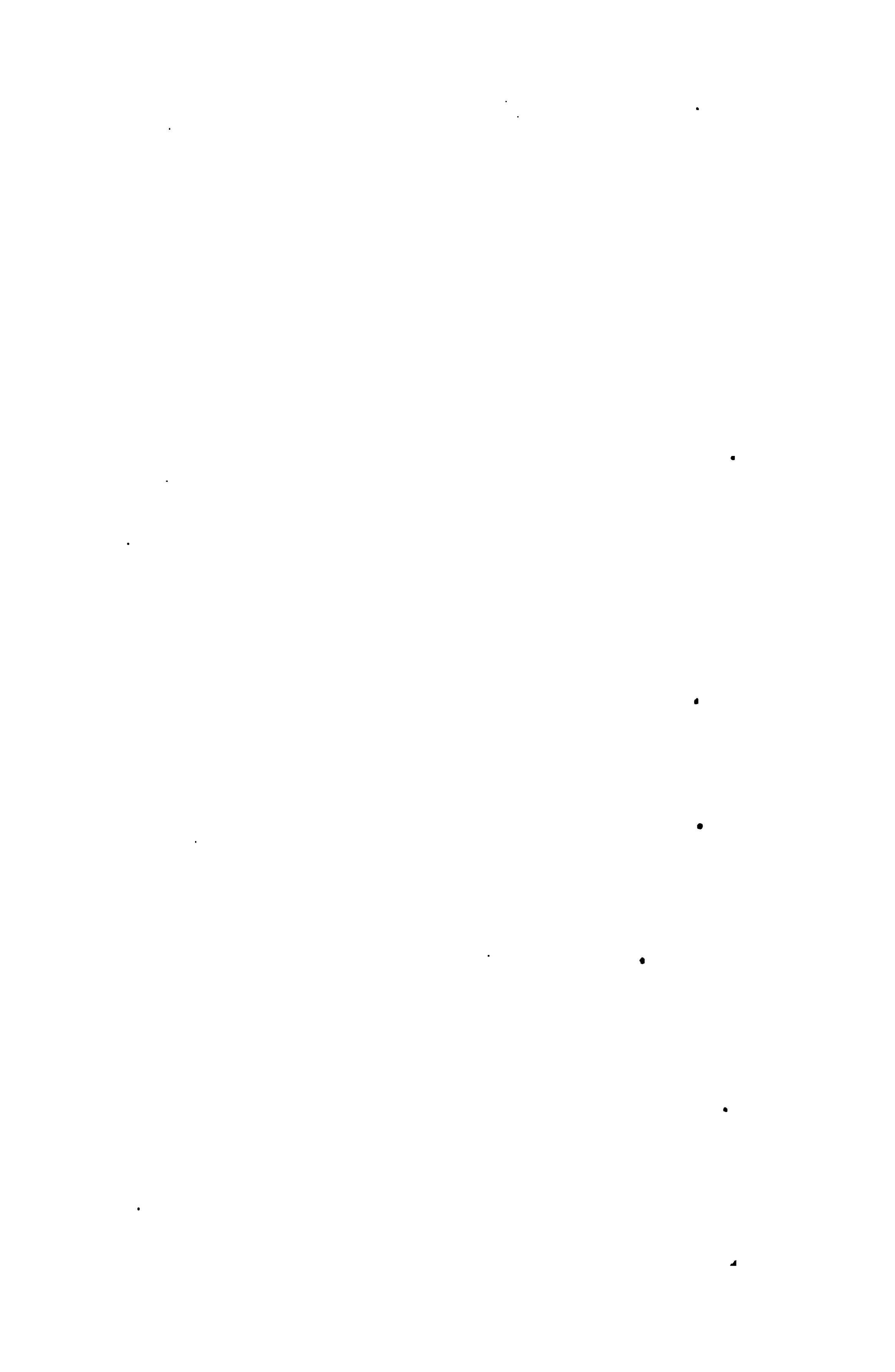

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C131 .F69 1880 STOR
Die fabrikation chemischer producte aus
24503282745


MEDICAL





Handbuch

der

chemischen Technologie.

In Verbindung

mit

mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben

von

Dr. K. Birnbaum,

Hofrath und Professor der Chemie am Polytechnicum in Karlsruhe.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen.

Neue Folge, Erste Lieferung:

Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen.

Von

Dr. Hugo Fleck.

Zweite Auflage.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1880.

Die

Fabrikation chemischer Producte

aus

thierischen Abfällen.

Auf

Grund selbstständiger Erfahrungen und mit Berücksichtigung der neuesten Verbesserungen bearbeitet

von

Dr. Hugo Fleck,

K. S. Hofrath. Professor der Chemie und Vorstand der Königl. Chemischen Centralstelle für öffentliche Gesundheitspflege in Dresden.

Mit 45 in den Text eingedruckten Holzstichen.

Zweite Auflage.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1880.



Vorrede zur ersten Auflage.

Die rege Theilnahme, welcher sich mein vor fünf Jahren erschienenes neues Schriftchen über Phosphorfabrikation zu erfreuen hatte, veranlaßt mich, der ehrenden Aufforderung des Herrn Professor Bolley, eine Monographie über die auf der Verarbeitung thierischer Abfälle basirenden Industriezweige zu verfassen, nachzukommen.

Dieselbe ist für Praktiker geschrieben und sucht Alles, was denselben bei Einrichtung und Leitung eines der besprochenen Industriezweige von Vortheil erscheinen dürfte, klar und deutlich darzustellen.

Die Theorie ist nicht bei Seite gelassen, vielmehr als leitender Gedanke und Maßstab für das Erreichte und noch zu Erreichende vorausgeschickt worden.

Beigefügte Zeichnungen sind da, wo sie nicht Vorschläge oder Patente wiedergeben, auf Grund eigner Anschauung nach bestimmtem Maß ausgeführt.

Bei der Bearbeitung des Capitels über die Fabrikation des Berliner Blaues stand mir Herr Chemiker Lichtenberger als erfahrener Rathgeber helfend zur Seite und verpflichtete mich durch seine Bereitwilligkeit zum herzlichsten Danke.

Dresden, im October 1861.

Dr. H. Fleck.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Von dem bereits in der Vorrede zur ersten Auflage dieses Buches ausgesprochenen Grundsatze ausgehend, daß dasselbe hauptsächlich als Handbuch für die Praktiker bestimmt sei, ist auch bei Bearbeitung dieser zweiten Auflage der erstere in den Vordergrund gestellt und deshalb alles das aus dem früheren Texte entfernt worden, was diesem Grundsatze fremd geworden war; dagegen wurde mit thunlichster Ausführlichkeit das behandelt, was als erprobt oder als neu, als empfehlens- oder prüfungswerth hervorgehoben zu werden verdiente.

Allerdings sind die technischen Fortschritte auf dem Gebiete der Phosphor- und Blutlaugensalzfabrikation im Verlauf der verflossenen 16 Jahre nur als mäßige zu betrachten; dagegen hat sich auf dem Gebiete der Leimfabrikation ein bedeutender Umschwung vollzogen, wie auch durch die Einführung der Ammoniak-Soda-Fabrikation die Darstellung von Ammoniaksalzen aus den Verkohlungsproducten organischer oder fossiler Rohstoffe an Bedeutung zu gewinnen verspricht.

Möge daher diese zweite Auflage, welche den angedeuteten Verhältnissen, soweit es der Umfang des Buches gestattet, thunlichst Rechnung zu tragen sucht, sich derselben wohlwollenden Aufnahme erfreuen, wie sie der ersten Ausgabe in so ehrender Weise zu Theil wurde.

Dresden, im Februar 1878.

Dr. H. Fleck.

Inhalt.

III. Fabrikation des Blutlaugensalzes.

Seite

IV. Fabrikation von Pariser und Berliner Blau.

V. Fabrikation von Ammoniaksalzen.

VI. Fabrikation des Salmiakgeistes.



Einleitung.

Die Producte der animalischen Lebensthätigkeit sind, das ist bekannt, die Endglieder aller Erzeugnisse chemischer und vitaler Kräfte. Sie sind die durch das Zusammenwirken der unorganischen und organischen Stoffe gebildeten, höchst atomisirten Verbindungen. Zu ihrer Entstehung mußten das Mineralreich und die Atmosphäre der Pflanze ihre Dienste leihen; Tausende von Pflanzenstoffen mußten zusammenwirken, um der animalischen Lebensthätigkeit zinsbar zu sein; der höchste Kraft- und Materialaufwand gestaltete die thierische Masse und bedingte ihre Existenz.

Daraus erkennen wir in den Producten des Thierreichs die werthvollsten Materialien, einen Reichthum an verwerthbarem Capital, dessen möglichste Ausbeutung eine Aufgabe ist, zu deren Lösung Wissenschaft und Industrie unaufhörlich zusammenwirken. Es tritt daher das richtige Verständniß der umfangreichsten Benutzung animalischer Lebensproducte in die Reihe der zahlreich aufgestellten Maßstäbe, nach denen man den Civilisationsgrad der Nation bestimmt. — Die Frage nach Bedürfniß oder Brauchbarkeit, nach Masse oder Güte kann nirgends da eine zweifelhafte sein, wo die Bevölkerung einen solchen Grad geistiger Bildung erreichte, um den Werth der thierischen Masse für das gesammte Staatswohl richtig zu erkennen; denn jedenfalls bleibt der Grundsatz ein überall gültiger, daß diejenigen Producte des Zusammenwirkens irgend welcher Kräfte der vielseitigsten Verwerthung fähig sind, zu deren Erzeugung der höchste Capital- und Kraftaufwand beansprucht wurde; und erst dann erfüllen wir die Aufgabe vollkommener Ausnutzung derselben, wenn wir sie bis zu ihrem letzten Gange, bis zu ihrer gänzlichen Zerspaltung beobachten und jeden Moment ihrer Umwandlung zu Gunsten der menschlichen Bedürfnisse ausbeuten.

Ausgestattet mit der Erkenntniß des vollen Werthes obiger Behauptung sehen wir die menschliche Kraft sich nicht nur in der richtigen Verwerthung des von der freigebigen Natur fertig Gebildeten bewähren; wir dürfen — und das ist

der goldene Faden, der unsere Zeit adelt — ihr emsiges Wirken auch da mit Freuden begrüßen, wo die organische Masse ihren Zersetzungsproceß, ihre Rückreise nach dem stillen Vaterlande der unorganischen Natur antritt. Mit prüfendem Auge und sicherer Hand führt der menschliche Geist die rückkehrende Materie durch die Werkstätten seiner Bedürfnisse, und sucht ihr den letzten Antheil verwerthbarer Masse abzugewinnen, um sie endlich völlig ausgebeutet dem unorganischen Wirkungskreise einzuverleiben.

Der wollene Lumpen durchläuft die Schmelzkessel der Blutlaugensalzfabriken und liefert das Berlinerblau und alle in der Technik und Medicin verwerthbaren Cyanverbindungen. Der thierische Knochen wird seines Leimes, seines Phosphors, seines Kalkes wegen vom Felde zurückbehalten, die Flechsen, Sehnen und Lederabfälle zur Leimgewinnung verwendet; die Abfälle der Fische zu Fischleim und Fischdünger verarbeitet.

Die Chemie der Thierabfälle ist ein Complex vielseitiger Industriezweige geworden, deren Beschreibung nach dem Stande der heutigen Wissenschaft dem Verfasser zu um so größerer Freude gereicht, als ihm dadurch Gelegenheit geboten wird, alles das, was bis jetzt in den chemischen Lehrbüchern und Journalen darüber Wissenswerthes gesammelt, oder in den einzelnen Werkstätten der Industrie nach Verhältniß der Oertlichkeit geleistet wurde, zusammenstellen zu dürfen.

Hinsichtlich ihrer Verwendung im Leben und in der Industrie lassen sich die Proteïnstoffe, mit welchem Namen man jene höchst atomisirten Verbindungen des Pflanzen- und Thierreiches bezeichnet, in zwei Gruppen theilen: in die Nahrungsmittel und die Gewerbstoffe.

Dieser Eintheilung nach schließt die erste Gruppe das Eiweiß, den Käsestoff (den Kleber, das Legumin des Pflanzenreiches) und die Fleischfaser, die letzte die Epidermis, die Haare (Wolle, Seide), die Hörner, die Hufe, die Nägel, das Schildpatt, das Fischbein ein. Die Verarbeitung der letzteren als Gewerbstoffe ist die Aufgabe der Gerberei, Wollen- und Seidenweberei, der Drechslerei und anderer mit diesen correspondirenden Industriezweige. Durch mechanische und chemische Hülfsmittel haben die Gewerbstoffe in den technischen Etablissements Umwandlungen erfahren, durch welche dieselben in ihrer chemischen Zusammensetzung nur in untergeordnetem Grade verändert wurden.

Die Gerb- und Beizmittel wirken weniger zersetzend als conservirend auf die Proteïnstoffe ein und gestatten, nach deren Abnutzung im häuslichen Leben, noch immer eine genügende und ungestörte Verwerthung ihrer Elementarbestandtheile: des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs, Schwefels und Phosphors.

In keinen anderen Gebilden der organischen oder unorganischen Natur sind diese Elemente in so locker gebundenem und leicht beweglichem Zustande vereinigt, als in den Proteïnstoffen, so daß (wie später gezeigt werden wird) schon Temperaturen, welche den Kochpunkt des Wassers um wenige Grade übersteigen, hinreichen, eine Bewegung, eine Umlagerung oder Wanderung der Elementaratome hervorzurufen, — Veränderungen, welche die Bildung einfacher chemischer Verbindungen zur Folge haben, von denen die meisten das wissenschaftliche Interesse schon längst geweckt haben. Wie geringe Temperaturveränderungen, so wirken schwach alkalische oder saure Lösungen theils zersetzend, theils umlagernd auf die Proteïn-

stoffe ein und auch die Producte dieser Umwandlungen sind bis jetzt wenigstens von physiologischem Interesse geworden. Die Erscheinungen der Fäulniß, wie wir denselben hauptsächlich bei der Gruppe der Nahrungsmittel begegnen, sind in ihren ersten Ursachen noch nicht genügend studirt und jedenfalls fortlaufende Selbstzersetzungen durch den oxydirenden Impuls des Sauerstoffs hervorgerufen. Sie treten bei der Gruppe der Gewerbstoffe in den Hintergrund, indem bei diesen der ihnen zukommende geringe Wassergehalt das Eintreten des Fäulnißprocesses verzögert oder verhindert; schon das Auftreten dieser Proteïnstoffe als Hüllen der Organe setzt eine größere Unempfindlichkeit gegen die oxydirenden Einflüsse des atmosphärischen Sauerstoffs voraus; sie sind durch ihre größere Dichtheit, durch geringeren Wassergehalt von den Nahrungsmitteln unterschieden und conserviren sich in Folge dessen selbst.

Setzt man dieselben der Einwirkung des kalten Wassers aus, so werden sie durch dasselbe nicht verändert; warmes Wasser erweicht sie, ohne sie zu lösen; verdünnte Mineralsäuren entziehen ihnen die unorganischen Salzmassen; verdünnte alkalische Laugen lösen sie, zumal beim Erwärmen, auf und lassen sie als flockige, chemisch veränderte, käsestoffartige Massen bei der Neutralisation mit verdünnten Säuren wieder ausfallen; die aus der alkalischen Lösung abgeschiedenen Proteïnstoffe haben besonders an ihrem Schwefelgehalte eingebüßt, und die ursprüngliche meist dunkele Farbe verändert. In ihrer procentischen Zusammensetzung sind sie sich sehr ähnlich und enthalten im Mittel:

Kohlenstoff	51,0	Procent
Wasserstoff	6,8	"
Sauerstoff	23,5	"
Schwefel	2,5	"
Stickstoff	16,2	"

Die Haare und Borsten enthalten fette, meist gefärbte Substanzen, denen sie wahrscheinlich ihre eigenthümliche Färbung verdanken, ebenso nähern sich die Vogelfedern und das Schildpatt der Zusammensetzung der Hornsubstanz. Die Fischschuppen nähern sich in ihren Bestandtheilen den Knochen, sie enthalten 40 bis 50 Procent phosphorsauren Kalk, 3 bis 10 Procent kohlensauren Kalk, 40 bis 55 Procent organische mehr knorpelige Substanz.

Die Knochen*), welche das Skelett der Wirbelthiere bilden, bestehen aus einer organischen Substanz, dem Knorpel, und aus erdigen Substanzen, die bei den Säugethieren gegen $^2/_3$ vom Gewichte der Knochen betragen; sie sind an ihrer äußeren Oberfläche mit der Beinhaut umkleidet, welche die äußeren Blutgefäße enthält, die im Knochen verlaufen und die zur Bildung der Knochen erforderlichen Stoffe zuführen. Im Inneren sind dieselben mit der Markhaut bekleidet, die ebenfalls Blutgefäße aufnimmt.

Setzt man den Knochen längere Zeit dem Einflusse verdünnter Mineralsäuren (Salzsäure, Salpetersäure) aus, so werden seine Erdsalze aufgelöst und es bleibt nur der Knorpel von der Form des Knochens als elastische, weiche Masse zurück, dem durch Aether noch etwas Fett entzogen werden kann. Wird andererseits ein

*) Regnault, Lehrbuch der Chemie.

frischer Knochen verbrannt, so bleibt die unorganische Masse von der Form des Knochens als weiße, dichte und spröde Masse zurück. Es wird uns dadurch der Beweis geliefert, daß beide Hauptbestandtheile der Knochen, die Knorpelsubstanz und die Erdsalze, die Form derselben gleichzeitig bedingen und neben einander gelagert mechanisch oder chemisch mit einander verbunden sind.

Zu den Knorpeln rechnet man im Allgemeinen die elastischen, fast trocknen Gewebe, die nur einige Procente an Erdsalzen enthalten und sehr verbreitet im animalischen Körper auftreten; bald dient der Knorpel, um zwei gegenüberstehende Knochenenden zusammenzuhalten, so daß sie sich gehörig gegeneinander bewegen können; bald bilden sie z. B. die Rippen, Fortsätze an den Knochenenden, welche dann die nothwendige Elasticität für die besonderen Functionen dieser Theile besitzen; bald bilden sie endlich die feste Substanz gewisser Organe, z. B. die der Nase, der Ohren, der Arterienwände &c. Die Knorpel sind sich in ihrer Zusammensetzung und Beschaffenheit nicht alle gleich; einige verhalten sich wie Knochenknorpel und werden durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt; bei anderen, wie bei Nasen- und Ohrenknorpeln, erfolgt die Leimbildung entweder gar nicht oder erst nach sehr langem Kochen. Während man daher früher glaubte, daß die durch Auskochen der Häute, Knochenknorpel und reinen Knorpelsubstanz erhaltene und Leim genannte Substanz sich gleich sei, hat es sich herausgestellt, daß zwei verschiedene Arten von Leim: das Glutin, der Leim der Knochen und Häute, und das Chondrin, der eigentliche Knorpelleim, existiren. In ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich beide Leimsorten von den oben genannten Proteïnsubstanzen, denen sie sonst sehr ähnlich sind, durch ihren geringeren Schwefelgehalt, der im Mittel nur 0,3 Procent beträgt. — In ihrer praktischen Verwerthung sind beide Leimarten sich völlig gleich; sie kommen beide unter dem Namen Gelatine und Leim in den Handel. Im reinen Zustande sind beide farblos und durchsichtig wie die Hausenblase; die Auflösung beider Leimarten wird von Gerbsäure-, Quecksilberchlorid- und Chlorlösung gefällt; dagegen fällen Alaun-, Bleiessig- und Bleizuckerlösung, Kupfer- und Eisenvitriollösung, Höllenstein- und salpetersaure Quecksilberoxydullösung nur das Chondrin, aber nicht das Glutin aus seiner Auflösung aus. Gelbes Blutlaugensalz giebt mit beiden keinen Niederschlag, wodurch sich die Auflösungen der leimartigen Stoffe leicht von den eiweißartigen Stoffen der löslichen Proteïnstoffe unterscheiden lassen, die dadurch gefällt werden.

Die thierischen Abfälle nun schließen alle bisher genannten Gewerbstoffe und Nahrungsmittel sammt den Knochen ein, so weit dieselben einer weiteren Verwerthung zu Bekleidungs- oder Ernährungszwecken nicht mehr fähig sind. Sie sind diejenigen organischen Massen, welche man bis in die neueste Zeit an Orten, wo deren Werth nicht genügend erkannt war, dem Schutte einverleibte und sie den Feldern als Düngemittel von verhältnißmäßig geringem Düngewerthe bot.

Die Chemie der thierischen Abfälle bespricht daher die Methoden, durch welche erstere zu Gunsten der menschlichen Interessen von dem Ackerboden zurückbehalten und zu wichtigeren, näher liegenden und einflußreicheren Zwecken, als denen der Düngung, verwendet werden können.

Je mehr die Ansicht Liebig's sich bestätigt, nach welcher das atmosphärische Ammoniak als die vorzüglichste Quelle des vegetabilischen und indirect animalischen

Stickstoffs erachtet wird, desto gerechtfertigter erscheint es, die animalischen Proteïnstoffe so weit als möglich von dem Felde zurückzuhalten, desto willkommener erscheinen alle Vorschläge, durch welche deren Verwerthung und vollständige Zersetzung zu Gunsten der Industrie ermöglicht wird, da ja die endlichen Zersetzungsproducte derselben in ihrer letzten Metamorphose als Gase der Atmosphäre zurückgegeben und, von dieser aus, der Pflanze zugänglich werden.

Neben den thierischen Abfällen werden aber in Folgendem auch die stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte der Steinkohlen, soweit sie zu gleichem Zwecke wie die thierischen Abfälle verwendbar sind, besprochen werden, indem wir in ihnen, als den Nebenproducten der Leuchtgasfabrikation, die Hauptquelle der technisch verwerthbaren Ammoniakverbindungen finden.

I.

Die Phosphorfabrikation.

Geschichte. Es bringen über die Entdeckungsgeschichte des Phosphors die französischen und deutschen Werke der Chemie aus dem Ende des siebenzehnten und Anfang des achtzehnten Jahrhunderts ziemlich übereinstimmende Berichte, aus welchen sich ergiebt, daß ein durch Bankerott verunglückter Kaufmann Brandt zu Hamburg im Jahre 1669 durch Zufall den Phosphor entdeckte, indem er, alchymistischen Träumereien huldigend, die durch Verdampfung des Harns erhaltenen Salzrückstände in verschlossenen Apparaten der Destillation unterwarf. Nach Zimmermann (Allgemeine Grundsätze der theoretischen und praktischen Chemie. 1756. Bd. III) verkaufte Brandt sein Geheimniß an D. Krafft in Dresden, welcher mit demselben in Hannover und auch in England Handel trieb. Er zeigte 1670 dem englischen Chemiker Boyle sein Fabrikat, und Letzterer glaubte, nachdem er, wenn auch unklare, Nachrichten über die Gewinnungsmethode erhalten hatte und es ihm gelungen war, den Phosphor darzustellen, sich ebenfalls das Recht der Erfindung aneignen zu dürfen; er nannte sein Product Noctiluca. Mit größerem Lärm gerirte sich Johann Kunckel, kurfürstlich sächsischer Kammerdiener und Chymikus, als Erfinder des Phosphori mirabilis, welches Recht ihm wohl kaum ganz streitig gemacht werden möchte, als er, nachdem er gehört, daß Brandt, zu welchem er gereist war, den Phosphor aus thierischen Stoffen darstelle, denselben selbständig und ohne weitere Hülfsquellen bereitete. Seine „öffentliche Zuschrift von dem Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunderpilulen" (Wittenberg 1678) giebt zwar über das Verfahren, welches er einschlug, keine Nachricht, doch läßt die Schilderung der Eigenschaften des „Wunderlichtes" ein genaues Studium und fleißiges Arbeiten über diesen Gegenstand nicht in Zweifel ziehen, sowie Kunckel noch ohnedies das Verdienst zugeschrieben werden muß, den Phosphor durch die Anwendung seiner Wunderpillen unter wenn auch sehr gewagten Prämissen in den Arzneischatz eingeführt zu haben. Die Medicin wurde schon durch das Auftreten des merkwürdigen Körpers im Harn der Menschen hinreichend auf

Bedeutung des ersteren für den Lebensproceß aufmerksam gemacht; die späteren [Nach]weisungen desselben im Gehirn durch Hensing (examen chemiae cerebr. [Gies]sen 1715), durch Spielmann (mister. chem. 1766), sowie dessen Auf[fin]dung im Pflanzenreich durch Patt und Hoffmann, im Senfsamen, Weizen, [so]wie durch Marggraf (chem. Schriften Th. I), durch Albinus (Dissert. de [pho]sphoro), durch Lauth (Dissert. de anal. urinae et acid. phosph. 1781), [fer]ner in den harzigen Theilen der Pflanzenblätter durch Meyer (Crell's chem. [Ann]alen 1784), sowie die Nachweisung phosphorsaurer Verbindungen in den [Kno]chen durch Gahn, in den Blasensteinen durch Fourcroy (Scheerer's Journ. [Bd.] V, 1801 und Crell's chem. Annalen 1790), endlich die Entdeckung der [Ph]osphorsäure in den Sumpfpflanzen und im Raseneisensteine durch Hassen[fr]atz (Crell's chem. Annalen 1789), mit Kalk verbunden bei Logrosan in Estre[ma]dura (Spanien) durch Proust (Journ. de Physique 1784), später durch [W]erner in Sachsen und bei Schlackenwalde in Böhmen, — steigerten das In[ter]esse der Wissenschaft an dem Phosphor und wurden die Anfänge zu den frucht[bar]sten physiologischen Studien der neueren und neuesten Zeit.

Die ersten Nachrichten über ein Verfahren zur Gewinnung des Phosphors [ver]öffentlichte Boyle in den „Philosophical Transactions 1680", sowie auch [K]rafft sein Geheimniß 1683 im „Mercur" bekannt machte. Leibnitz, welcher [wo]hl durch Krafft die Phosphorgewinnung kennen gelernt hatte, als auch durch [B]randt selbst den neuen Körper unter seiner Aufsicht in Hannover darstellen [lie]ß, theilte 1710 in den „Berliner Miscellen" dieselbe mit und sendete ein Stück [Pho]sphor an Hughens nach England, welcher es der Akademie der Wissenschaften [vor]zeigte. Im Jahre 1737 (Encyclop. methodique T. IV, 1808) wurde im [La]boratorium des königlichen Gartens zu Paris durch einen Fremden Phosphor [ber]eitet, welcher Operation die Herren Geoffroy, Duhamel und Hellot bei[wo]hnten; Letzterer veröffentlichte das Verfahren in den Schriften der Akademie. — [Au]s Deutschland wurde durch Homberg in den „Memoires de l'Academie des [S]ciences 1692" die Methode, nach welcher er ihn hatte von Kunckel darstellen [se]hen, veröffentlicht, und 1726 machte Hook in dem „Recueil experimental" [da]s Brandt'sche Verfahren bekannt. — Es folgten in kurzen Zeiträumen auf[ei]nander verschiedene Vorschriften deutscher und französischer Chemiker, welche [ihr]es empirischen Ursprunges wegen bald an Werth verloren. Im Allgemeinen [kam]en sie sich darin überein, daß man Harn und Blut mit Sand oder Kohle [mi]schte und einer trocknen Destillation unterwarf. Bei starker Glühhitze destillirte [all]mälich der Phosphor über, welcher sich als wachsartige Masse an dem Boden des [Re]cipienten ansetzte.

Marggraf zeigte 1743 zuerst, daß die bis dahin noch nicht bekannte [Ph]osphorsäure es sei, welche in Verbindung mit brennbaren Stoffen Phosphor [gäb]e, und gründete darauf folgendes Verfahren (Klaproth und Wolff, Chem. [Wö]rterbuch Bd. IV, S. 36): der vorher in Fäulniß übergegangene Harn wird [bi]s zur Honigdicke verdunstet. Neun bis zehn Theile desselben vermischt man mit [Hor]nblei, das nach der Destillation eines Gemenges von vier Theilen Mennige [un]d zwei Theilen gepulverten Salmiaks zurückbleibt. Diese Vermischung geschieht [nac]h und nach in einem eisernen Kessel über Feuer, wobei das Gemenge von Zeit

zu Zeit umgerührt wird. Man setzt ein halb Theil fein geriebene Kohle hinzu und erhält das Ganze so lange über dem Feuer, bis Alles in ein schwarzes Pulver verwandelt worden ist. Dieses wird aus einer irdenen beschlagenen Retorte, an die eine mit Wasser gefüllte Vorlage angelegt worden ist, bei stetem Feuer überdestillirt. Der erhaltene Phosphor wird hierauf durch eine nochmalige Rectification gereinigt.

Da sich dieses Verfahren auf die völlige Zersetzbarkeit des phosphorsauren Bleioxyds mit Kohle in der Glühhitze stützt, so konnte nach der Uebertragung der Phosphorsäure des Harnsalzes an das Blei ersterer aller Phosphor entzogen werden, während nach der früheren Darstellungsmethode die an fixe Alkalien gebundene Phosphorsäure unzersetzt in dem Retortenrückstande blieb.

Auf dem Marggraf'schen Princip basirte Giobert (Annal. de chimie T. XII, p. 15 etc.) eine Methode der Phosphorgewinnung, welche darin bestand, daß er eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd zu frischem oder faulendem Harn setzte. Der aus phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei bestehende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, mit dem vierten Theile Kohlenstaub gemischt, in einer Pfanne getrocknet und das Gemenge aus einer Retorte destillirt.

Nach diesen und ähnlichen Verfahrungsweisen stellten Kunckel in Dresden und Gottfried Hankwitz in London, welchem Letzteren Boyle das Verfahren mitgetheilt hatte, größere Mengen von Phosphor dar. Noch zu Anfang dieses Jahrhunderts hatten die Nachkommen von Hankwitz in London (Southampton-Street, Coventgarden) einen Laden, wo sie chemische Producte, welche wegen ihrer Reinheit berühmt waren, verkauften. Ueber der Thür stand die Jahreszahl 1680.

Hundert Jahre nach der Brandt'schen Entdeckung, 1769, gelang es Gahn, die Anwesenheit der Phosphorsäure in den thierischen Knochen nachzuweisen, nachdem bereits Boyle (Works T. IV, p. 81) das Verbrennungsproduct des Phosphors als ein saures bezeichnet und Marggraf dasselbe als eine eigenthümliche Säure hingestellt hatte, welche durch Behandlung mit einem brennbaren Stoffe in der Glühhitze Phosphor entwickele. — Scheele gründete auf Gahn's Entdeckung sein neues Verfahren, Phosphor darzustellen, indem er weißgebrannte Knochen durch mehrtägiges Digeriren mit verdünnter Salpetersäure löste, durch Schwefelsäure den Kalk entfernte, die Flüssigkeit verdunstete, den Gips sorgfältig absonderte und dann die zur Syrupsdicke verdunstete Flüssigkeit mit Kohlenstaub mischte und in einem irdenen Destillirgefäß glühte. Dieses Verfahren, welches zuerst 1775 in der „Gazette salutaire de Bouillon" bekannt gemacht wurde, erhielt durch Nicolas und Pelletier (Journ. de Physique T. XI et T. XXVIII) insofern eine vortheilhafte Abänderung, daß Letztere auf $1^1/_2$ Theile gebrannte Knochen 1 Theil Vitriolöl, mit 8 bis 10 Theilen Wasser verdünnt, unter einstündigem Kochen in einem zinnernen Kessel (Nicolas) oder in einem kupfernen (nach Pelletier) einwirken ließen. Nach Entfernung des Gipses wurde die Flüssigkeit eingedampft, der Salzrückstand geglüht und mit Kohlenstaub gemischt in einer Retorte zersetzt. — Nach ihm wurden noch durch andere deutsche und französische Chemiker, als Crell, Chaptal, Richter u. A., Vorschriften zur Phosphorgewinnung bekannt, die hauptsächlich in dem Verhältniß der Schwefelsäure

en Knochen und der Kohle zu den Abdampfungsrückständen von einander ab- en; doch erst durch Fourcroy und Vauquelin, welche 1797 in dem „Journ. Pharmacie" T. I, Nr. IX die Resultate ihrer Versuche über die Knochen und den der Entfernung des Gipses erhaltenen krystallinischen Salzrückstand veröffent- en, wurde ein helleres Licht über die Ursachen verbreitet, welche der unvollstän- Zersetzung des Kalksalzes und den geringen Resultaten in der Phosphorgewin- zu Grunde lagen. Sie fanden, daß keine Säure, so stark sie auch sei, die phorsaure Kalkerde der Knochen gänzlich zersetze, daß alle derselben nur einen ßen Antheil Kalk entzögen, und daß immer nur ein phosphorsaures Kalksalz Ueberschuß von Phosphorsäure (phosphate acidule des chaux) resultire. e gleich einfachen als genauen Analysen erklärten die geringen Resultate, welche letier bei seiner Phosphorgewinnung erzielt hatte. Fourcroy und Vau- lin stellten die Verhältnisse fest, in welchen die Mengen der Schwefelsäure und Knochen, behufs der völligen Zersetzung letzterer, stehen müßten und ermittelten für die Phosphorgewinnung vortheilhaftes Verfahren. Nach demselben wurden Knochen völlig weiß gebrannt und gepulvert. 100 Theile dieses Knochen- les übergoß man in einer irdenen Schale mit 400 Theilen Wasser und setzte und nach, unter häufigem Umrühren, 40 Theile Schwefelsäure zu. Diese ung blieb 24 Stunden stehen, ward sodann auf ein Filtrum gebracht, der rückstand ausgewaschen und zu den gemischten Flüssigkeiten so lange eine ung von essigsaurem Bleioxyd gesetzt, als noch ein Niederschlag von phosphor- em Bleioxyd entstand. Letzterer ward, nachdem er auf einem Filtrum gut waschen worden, getrocknet und mit ungefähr dem sechsten Theile Kohlen- er gemischt. So vorbereitet, kam das Gemenge in eine irdene Retorte, deren s so in ein Gefäß mit Wasser tauchte, daß die Mündung desselben unter der rfläche des Wassers lag. Das Feuer ward nach und nach bis zum Rothglühen r Retorte gesteigert, wo nach der Entwickelung von phosphorhaltigem Kohlen- wasserstoffgas (Trommsdorff) der Phosphor als eine Substanz, welche dem schmolzenen Wachse gleicht, heraustropfte und in kaltem Wasser erhärtete.

Eine spätere Vorschrift von Berzelius (Journ. der Chemie und Physik d. III, S. 33) ließ die Auflösung der gebrannten Knochen in Salpetersäure, it Bleizuckerlösung zur Fällung des phosphorsauren Bleioxydes behandeln, das haltene Bleisalz mit Schwefelsäure digeriren, das schwefelsaure Bleioxyd durch hseihen entfernen und die noch Schwefelsäure haltende Phosphorsäure in einem orzellan- oder Platingefäß zur Trockne verdunsten. Drei Theile des verdunsteten ckstandes wurden mit einem Theil Holzkohlenpulver gemengt und in einer rzellanretorte bei Weißglühhitze der Phosphor gewonnen.

Ein von dem Obigen völlig abweichendes Verfahren wurde durch Wöhler ogg. Annalen Bd. XVII) empfohlen, welches darin bestand, daß man gepul- rte Knochenkohle mit feinem Quarzsand und etwas Kohlenpulver mischte und s Ganze in irdenen Cylindern einer sehr hohen Temperatur aussetzte. Diese ethode, welche in den letzten Jahren wiederholt in Vorschlag gebracht wurde, rspricht allerdings eine hohe Phosphorausbeute, nur fragt es sich, ob eine solche der Praxis wirklich erreicht wird. Da jedoch das Verfahren in der Fabrik von

Das Brennen der Knochen und Pulvern derselben.

Die frischen Knochen werden größtentheils aus den der Phosphorfabrik zunächst liegenden Abdeckereien geliefert; sie bilden oft noch die vollständigen Skelette der gefallenen Thiere. In der Nähe von Zuckerfabriken wendet man bisweilen die als Klärungsmittel untauglich gewordene Knochenkohle an; es kann dieselbe jedoch ihres fein vertheilten Zustandes wegen nur schwierig und unter nicht unbedeutendem Zeit- und Kostenaufwand weiß gebrannt werden, weshalb ihr Ankaufspreis ein billiger sein muß, soll er dem Fabrikanten Vortheil bieten.

Die Oefen, deren man sich zum Brennen der Knochen bedient, sind, in kleinerem Maßstabe ausgeführt, den Kalköfen nicht unähnlich. Auf der 0,86 Meter breiten Sohle eines solchen (in der Zeichnung durchschnittenen) Schachtofens (Fig. 1) breitet man einen Rost von trocknem weichen Holz, schüttet auf diesen die Knochen, entzündet das Holz und unterhält nun durch Aufschütten frischer Knochen in dem 3,5 Meter hohen, oberhalb 1,15 Meter breiten Schacht des Ofens das Feuer, welches in den den Knochen anhängenden Fetttheilen und Fleischüberresten immer neuen Zündstoff findet. Die gebrannten Knochen werden aus einer von der Ofensohle ausgehenden Seitenöffnung von 0,55 m Breite und 0,4 m Höhe, die durch einen eisernen Schieber geschlossen werden kann, gezogen und mit dem Auffüllen frischer Knochen fortgefahren. Um die Gluth des Ofens während der Nacht zu erhalten, ohne einen Arbeiter dabei beschäftigen zu müssen, so daß am folgenden Morgen mit dem Auffüllen frischer Knochen fortgefahren werden kann, bedeckt man den Schacht mit den Retortenrückständen der Phosphoröfen, welche hauptsächlich aus Kohle und phosphorsaurem Kalk bestehen (siehe unten), unter welchen die Hitze während der Nachtzeit erhalten werden kann, so daß sie am anderen Morgen nach Hinwegräumung der pulverigen Masse, in aufgeschütteten frischen Knochen neue Nahrung findet. Die Unterhaltung des Ofens erfordert die Anwesenheit eines Arbeiters, der mit dem Hinzuführen der frischen und der Wegschaffung der gebrannten Knochen in ein dem Ofen möglichst nahe gelegenes Local beschäftigt ist. Behufs der Controle muß derselbe die zum Ofen geführten und aus demselben erhaltenen Knochen nach der Anzahl der Karren, welche er damit füllte, notiren, nachdem er beim Beginn der Operation aus der Gewichtssumme von 10 Karren frischer und 10 Karren gebrannter Knochen das Mittel genommen hat. Es hat sich nun ergeben, daß 100 Pfund frische Knochen 55 Pfund gebrannte liefern, so daß also 45 Gewichtsprocente der Knochensubstanz bei dem Brennproceß dem Fabrikanten verloren gehen. Die bei dem Calcinationsproceß der Knochen entweichenden Dämpfe verbreiten über die nächste Umgebung der Phosphorfabrik einen so höchst unangenehmen Geruch, daß deren Entfernung oder Vermeidung als eine Aufgabe von Wichtigkeit

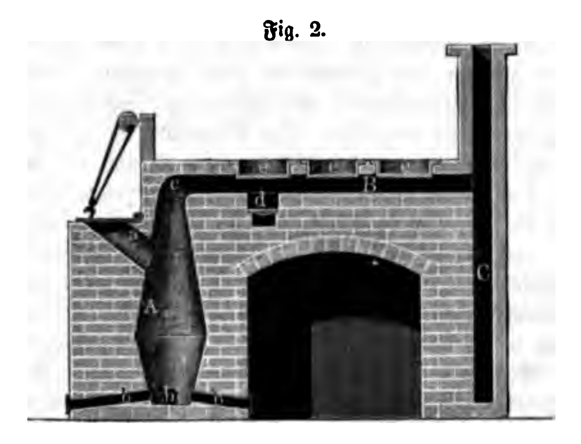
Fig. 1.



betrachtet werden muß. Payen hat zu diesem Zwecke einen Knochenbrennofen construirt, der ihn in den Stand setzt, durch Verbrennung aller Gase den unangenehmen Geruch zu vermeiden und die Operation wohlfeiler zu machen. Die detaillirte Beschreibung dieses Ofens nebst Abbildung desselben befindet sich in dessen „Precis de chimie industrielle" und Dingler's polyt. Journ. Bd. 115, S. 55. Dieser Knochenbrennofen ist ein stehender cylindrischer Schachtofen, mit oberhalb verengter Oeffnung, dessen unterer Theil mit einem Schornsteine communicirt, so daß, wenn der Ofen im Gang und mit frischen Knochen gefüllt ist, die entweichenden Gase eine weißglühende Masse durchstreichen und mithin völlig verbrennen müssen. Der Anwendung dieses Ofens steht jedoch, wie die Praxis gelehrt hat, ein Constructionsfehler entgegen, indem durch die nach unten schlagende Flamme, sowie durch die von oben einströmende kältere Luft die über den brennenden Knochen aufgeschütteten frischen, feuchten Knochen zu schwierig entzündet werden, als daß ein constanter, ungestörter Ofenbetrieb ermöglicht werden kann.

Um diesem Uebelstande entgegenzutreten, glaube ich durch die Construction eines Ofens mit nach oben gerichtetem Zuge einen Vortheil erreicht zu haben. Der aufrecht stehende, cylindrische, nach oben und unten sich verjüngende Schacht *A* (Fig. 2) ist durch den Fuchs *c* und den Zug *B*, als Feuerungsraum einer

Fig. 2.



Pfannenfeuerung, mit dem Schornstein *C* in Verbindung gesetzt, so daß die durch den Fuchs entweichenden Kohlenwasserstoffe der verkohlenden Knochen über die Rostfeuerung *d* streichen und daselbst entzündet werden müssen. Die Beschickung des Ofens mit frischen Knochen geschieht, nachdem durch die um die Sohle des Ofens seitlich angebrachten drei Oeffnungen *b b b* ein Holz- oder Kohlenrost gelegt und entzündet ist, durch die Oeffnung *a*, welche mit einer Klappe von starkem Eisenblech geschlossen wird, die durch eine über Rollen gehende Kette bequem gehandhabt werden kann. Die an den unteren Seiten des Ofens angebrachten Oeffnungen *b* dienen gleichzeitig zur Entfernung der herabsinkenden gebrannten Knochen, sowie als Zugöffnungen, und sind zu diesem Behufe mit Klappen oder Schiebern von Eisenblech versehen, welche je nach dem Gange des Ofens geöffnet

oder geschlossen werden können. Die über dem Canal *B* aufgestellten Abdampfpfannen *e* dienen zur Verdampfung der unten näher besprochenen Laugen. Eine solche Construction des Knochenbrennofens gestattet das Brennen der Knochen zu jeder Jahreszeit, während bei den oberhalb offenen Oefen — die im Freien aufgebaut werden, während die Errichtung meines Ofens auch im Inneren der Fabrikgebäude möglich ist — im Winter und bei ungünstiger Witterung ein ungestörter Ofenbetrieb kaum zu erreichen ist.

Die Zerkleinerung der weißgebrannten Knochen wird durch Walz- oder Pochwerke bewerkstelligt, welche je nach der Lage der Fabrik mittelst Pferde-, Wasser- oder Dampfkraft getrieben werden.

Es ist bei dieser Operation darauf Rücksicht zu nehmen, daß das Knochenpulver eine zur vollständigen Zersetzung mittelst Schwefelsäure passende Feinheit besitze, da sich in der Praxis herausgestellt hat, daß bei zu feiner Zertheilung der Knochensubstanz dieselbe zu leicht zusammenballt und dadurch eine Einwirkung der Säure auf alle Theile, selbst bei noch so fleißiger Agitation der Mischung, schwierig, oft völlig unmöglich macht, zumal wenn die gebildeten Klumpen sich mit einer Gipsschicht umgeben haben, welche der Säure den weiteren Zutritt versperrt. Umgekehrt geht durch eine zu geringe Zerkleinerung der Knochen die Zersetzung derselben sehr langsam und oft unvollständig von statten; es kann daher als der geeignetste Grad der Zertheilung das Korn von Linsengröße angesehen werden; dasselbe gestattet eben so schnell der Säure den Zutritt, als es durch seine geringe Feinheit ein Zusammenballen oder Stäuben in keiner Weise befürchten läßt.

Daß sich an Stelle von Walz- oder Pochwerken der in neuerer Zeit von Thomas Carr in Montpelier bei Bristol erfundene und von Richmond und Chandler in Salford bei Manchester gebaute „Desintegrator", welcher zur Zerkleinerung von Guano, Kohle, Thon, Ziegel, Scherben u. s. w. jetzt mehrfache Anwendung erfährt, zur Zerkleinerung der gebrannten Knochen qualificirt, nachdem dessen Leistungsfähigkeit zur Herstellung grober Pulver aus harten Materialien vielfach anerkannt worden, ist kaum zu bezweifeln. Jedenfalls verdiente der genannte Apparat, von welchem eine ziemlich ausführliche Beschreibung in „Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, Jahrgang 1867, Seite 201" enthalten ist, hier erwähnt und die Phosphorfabrikanten auf dessen Existenz aufmerksam gemacht zu werden. Ueber die Leistungsfähigkeit desselben wird die oben genannte Firma in Salford jedenfalls bereitwilligst Aufschluß ertheilen.

Zersetzung des Knochenmehles durch Schwefelsäure und Behandlung der eingedampften Lösung mit Kohle.

Seitdem Fourcroy und Vauquelin (Scheerer's allgem. Journ. d. Chemie Bd. II, S. 699) nachgewiesen, daß sich bei der Zersetzung des phosphorsauren Kalkes durch Säuren ein lösliches saures phosphorsaures Kalksalz bilde, und Javal sich überzeugte, daß reine Phosphorsäure, mit Kohle geglüht, wenig oder keinen Phosphor gebe, indem sich erstere schon bei einer Temperatur verflüchtigt, die niedriger als die zu ihrer Zersetzung erforderliche ist, sind die Verhält-

nisse festgestellt, welche in den zur Bildung des sauren löslichen Kalkphosphates nöthigen Mengen Schwefelsäure eingehalten werden müssen. Nehmen wir nach der von Payen gegebenen Zusammensetzung der Knochenasche in derselben 80 Procent Kalkphosphat und 18 Procent kohlensauren Kalk an, so erfordern erstere 41,02, letztere 14,4 Gewichtstheile wasserfreie Schwefelsäure; 100 kg Knochenmehl also 55,5 kg wasserfreie Schwefelsäure

= 106,73 kg Schwefelsäure von 50 Proc. (= 1,5255 specif. Gewicht)
= 85,68 „ „ „ 60 „ (= 1,7047 „ „)
= 73,63 „ „ „ 66 „ (= 1,8340 „ „)

In der Phosphorfabrik, deren Verfahren wir in Folgendem mittheilen, ließ man auf 100 kg Knochenmehl 100 kg Schwefelsäure von 60 Proc. einwirken, eine Menge, welche die Berechnung um 14,32 kg übersteigt, bei deren Verwendung sich jedoch der Fabrikant der völligen Zersetzung des Kalkphosphates versichert halten durfte.

Leykauf (Leuch's allgem. polyt. Ztg. 1835) läßt auf 50 kg Knochenmehl 35 kg Schwefelsäure von 66 Proc. einwirken, welche Menge der obigen Berechnung kaum nachsteht; und Karsten (Buchner's Repertorium Bd. XII, Heft 5) empfiehlt auf 100 Theile Knochenmehl 90 Theile rauchende Schwefelsäure von 1,850 specif. Gewicht, eine Menge, die das Resultat der Berechnung (58,16) fast um das Doppelte übersteigt; dieser Angabe gegenüber verwendet Payen auf 40 kg Knochenmehl 17 kg Schwefelsäure von 50 Proc., während der Theorie nach 42,69 kg solche Schwefelsäure erforderlich sind.

Dieses sowie ein an einer anderen Stelle seiner Abhandlung festgesetztes Verhältniß von 50 kg Schwefelsäure auf 100 kg Knochen läßt kaum eine genügende Zersetzung des Knochenmehles erwarten.

Zersetzung des Knochenmehles.

Die Operation wird in Ständern aus Tannenholz von 1,3 m oberem und 1,25 m unterem Durchmesser (im Lichten) ausgeführt; die Holzstärke beträgt 33 mm; jeder Ständer ist mit zwei starken eisernen Reifen gebunden, welche, um sie vor dem zu starken Einfluß der Säure zu schützen, mit schwarzem Pech überzogen werden. In jedes dieser Gefäße werden 140 kg Knochenmehl gebracht und dieses mit so viel kochendem Wasser angerührt, daß letzteres das Pulver eben bedeckt, und dann 140 kg Schwefelsäure von 60 Proc., unter stetem Umrühren der durch die entweichende Kohlensäure lebhaft schäumenden Flüssigkeit mit einem hölzernen Spatel, zugegossen.

Dieses Gemisch läßt man 48 Stunden auf einander einwirken, während welcher Zeit ein Arbeiter mit dem fleißigen Umrühren desselben beschäftigt ist. Payen läßt zuerst das Gemenge von Wasser und Schwefelsäure (100 kg des ersteren und 17 kg der letzteren) in die Kufe, welche mit Blei ausgefüttert ist, gießen, dann 40 kg Knochenpulver zusetzen und wiederholt dieses Verfahren noch dreimal, so daß 160 kg Knochen durch 68 kg Schwefelsäure von 50 Proc. zersetzt werden, läßt dann die Masse unter zeitweiligem Umrühren 12 Stunden auf einander einwirken, 8 bis 10 Stunden absetzen und hierauf die klare Flüssig-

keit abziehen. Nach dem ersteren Verfahren hat sich nach Verlauf von 48 Stunden die gewöhnlich grau erscheinende Knochenmasse in einen dicken, weißen Brei verwandelt, auf welchen nun bis zum oberen Rande des Ständers unter Umrühren Wasser gegossen und 12 Stunden lang absetzen gelassen wird. Nach dieser Zeit zieht man die über dem Bodensatz von schwefelsaurem Kalk stehende helle Flüssigkeit mittelst bleierner Heber so vollständig als möglich ab; sie zeigt am Aräometer 8 bis 10° B. (1,058 bis 1,074 specif. Gewicht) und wird durch hölzerne Canäle nach den Bleipfannen geleitet. Der Gipsrückstand wird nochmals bis zur Hälfte der Ständerhöhe mit Wasser übergossen, gut gerührt und sechs Stunden stehen gelassen; die darüber stehende Lauge zeigt 5 bis 6° B. und wird gleichfalls auf die Bleipfannen gebracht, während die nach einem dritten Auswaschen des Gipsniederschlages erhaltene Ständerflüssigkeit, auf einer Bleipfanne erhitzt, statt Wasser zum Vermischen mit Schwefelsäure und Zersetzen frischer Mengen Knochenmehles verwendet wird.

Auswaschen des Gipses.

Die Gipsmasse wird nun auf Auswaschständer mit doppelten Boden gebracht, wo sie durch eine mit grober Leinwand bedeckte Strohschicht von dem durchlöcherten Senkboden getrennt, mit Wasser bis zur völligen Erschöpfung ihres löslichen Kalkphosphatgehaltes ausgewaschen wird. Die ablaufende Flüssigkeit wird zur Vermischung mit Schwefelsäure in den Ansatzständern benutzt. In einer Phosphorfabrik Lyons sind die Auswaschgefäße terrassenförmig so aufgestellt, daß die von den oberen Ständern ablaufende Flüssigkeit auf tiefer stehende fließt, dieselben auswäscht und so nach Durchlaufung von 3 bis 5 solchen Gefäßen direct auf die Pfannen gebracht wird.

Nach Gentele kürzen viele Fabrikanten die Auslaugung des erhaltenen Gipses ab und erhalten zugleich stärkere Säuren, indem sie den Bodensatz von Gips, anstatt ihn mit Wasser aufzurühren, in mit Blei ausgeschlagene Kufen bringen, worin sich ein durchlöcherter Senkboden von Blei befindet; auf demselben wird eine Schicht sehr grober Quarzstücke, dann eine Schicht groben Quarzsandes, auf diese eine Schicht feinen Sandes gestreut, und auf letztere wird der Gipsbrei ohne Aufwühlen des Sandes gegossen. Die anhängende Säure tropft nun davon ab, und durch eine ganz geringe Quantität Wasser kann alle Säure aus dem Gipse mittelst Verdrängung entfernt werden. Die Gipsschicht läßt sich nachher vom Sande abheben, und dieses Sandfilter kann man lange ohne Erneuerung des feinen Sandes anwenden.

Einfluß niederer Temperatur auf die Knochenzersetzung.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß im Winter die Zersetzung der Knochensubstanz durch Schwefelsäure, wegen der zu schnellen Abkühlung der letzteren, nur langsam und oft unvollständig vor sich geht, mithin dem Fabrikanten ein Verlust an Phosphor erwächst, der bei Ueberhandnehmung dieses Uebels nicht gering ist. Gleichzeitig charakterisirt sich der aus solchen Flüssigkeiten erhaltene Phosphor durch sein schwammiges, gelbes Aussehen (im rohen Zustande), und die Operation der Zer-

setzung des Kalkphosphates mit Kohle ist von einer sehr heftigen Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas begleitet. Es ist bekannt, daß der Gips in kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem ist, mithin müssen die auf die Pfannen kommenden Laugen größere Mengen von Gips im Winter gelöst enthalten, welche auf den Pfannen während der Verdampfung einen so starken Absatz verursachen, daß dessen völlige Entfernung aus der bis zur gehörigen Concentration gebrachten Lauge kaum zu ermöglichen ist, so daß er zum Theil mit in die Retorten gebracht wird, wo er als Behinderer der völligen Zersetzung auftritt; gleichzeitig bemerkten wir, daß eine bei strenger Winterkälte dargestellte Lauge im Verhältniß zu ihrem Phosphorsäuregehalt bedeutend größere Mengen Kalk enthielt, als das in dem bei höherer Temperatur erzielten Producte der Fall war, was seinen Grund in der Bildung eines relativ weniger freie Phosphorsäure enthaltenden, löslichen Kalksalzes hat und die Veranlassung zu einer bedeutend verminderten Phosphorausbeute zu werden pflegt. Die Anwesenheit einer solchen kalkreicheren Verbindung giebt sich auch durch das Auftreten bedeutenderer Retortenrückstände zu erkennen.

Diese Erscheinungen veranlaßten die Fabrikanten, sich zur völligen Zersetzung der Knochen des Dampfes zu bedienen; es werden deshalb in die Ständer Bleiröhren von 5 cm lichtem Durchmesser eingesenkt, durch welche von einem Dampfkessel aus Dampf eintritt, der durch sein Einströmen die Zersetzung in der Hälfte der bisher verwendeten Zeit bewirkt. Gleichzeitig wird durch die möglichst lange Erwärmung der Flüssigkeit die Auflöslichkeit des gebildeten Gipses unterdrückt und die Laugen können weniger wasserreich auf die Pfannen gelassen werden. Als einziger und größter Uebelstand treten diesem Verfahren die sehr dicht werdenden Gipsniederschläge selbst entgegen, indem letztere die Oeffnung der Röhren verstopfen, sobald diese auf den Boden des Ständers reichen, und dann heftige Explosionen verursachen, auf der anderen Seite aber in Folge ihrer specifischen Schwere wenig bewegt werden, sobald der Dampf über denselben austritt; es muß daher während des Einströmens stark gerührt werden und die Ausmündung des Rohres bleibt 8 bis 10 cm über dem Boden des Ständers, wodurch allerdings dem Uebel völlig vorgebeugt ist. In jedem Falle ist die Unterstützung der Knochenzersetzung mittelst künstlicher Wärme zu empfehlen, da der Vortheile zu bedeutende hervortreten, als daß deren Beachtung eine Hintansetzung verdiente.

Die Abdampfung der Laugen.

Die Bleipfannen, welche zur Aufnahme der Laugen bestimmt sind, befinden sich hinter den Phosphoröfen und werden durch die von letzteren abgehende Wärme geheizt. Sie stehen auf einer über Eisenplatten ausgebreiteten Lehmschicht, zu dreien hinter jedem Ofen, jede 2,3 m lang, 1 m breit, 0,28 m tief; die Bleistärke beträgt 14 mm. Unter ihnen läuft der Zug vom Ofen nach dem Schornstein hin, über ihnen sind zur Beschleunigung der Verdampfung hölzerne Bedachungen mit Dampffang angebracht, durch deren Anwendung folgende Effecte erzielt wurden:

Nummer der Pfanne	Höhe der Lauge in Meter	Stärke der Lauge	Nach 40 Stunden		Differenz	
			Höhe in Meter	Stärke	Höhe in Meter	Stärke
I.	0,241	8° B.	0,100	17° B.	0,141	9° B.
II.	0,241	12° B.	0,100	30° B.	0,141	18° B.
III.	0,212	4° B.	0,086	12° B.	0,126	8° B.

(Die Pfanne Nr. I ist die dem Ofen zunächst stehende.)

In derselben Zeit schritt die Verdampfung in den unbedeckten Pfannen eines anderen Ofens um 1/4 langsamer vor sich, und die auftretenden Verhältnißzahlen in Abnahme des Volumens und Zunahme der Concentration in bedeckten und unbedeckten Pfannen waren = 4 : 3.

Um das Ausbiegen des Bleies zu vermeiden, sind die Pfannen mit Steinplatten umgeben. In ihnen (den Pfannen) wird die Lauge nun auf 45° B. (= 1,45 specif. Gewicht) gebracht und dann ausgeschöpft. Letztere läßt, wie schon oben bemerkt, während der Verdampfung noch viel Gips als schweren, den Pfannenboden in dicker Lage bedeckenden Bodensatz fallen, welcher bei jeder neuen Füllung sorgfältig entfernt werden muß, um einem schnellen Schadhaftwerden der Pfanne vorzubeugen.

Das Füllen derselben, die Controle über die Stärke der Lauge, sowie die Entfernung letzterer von den Pfannen wird von denselben Arbeitern verrichtet, welche mit der Zersetzung des Knochenmehles in den Ansatzständern beschäftigt sind, es ist daher von Vortheil, daß, sobald die Localitäten es gestatten, die Ständer, deren für jeden Phosphorofen mindestens sechs aufgestellt sein müssen, nicht zu weit von den Bleipfannen entfernt sind.

Es ist wegen der nur zu häufig eintretenden Reparaturen an den Phosphoröfen nothwendig, daß immer ein gewisser Vorrath von 45° B. haltender Lauge gehalten werde, damit durch die theilweise Unthätigkeit der Abdampfpfannen die Fabrikation nicht gestört sei. Ebenso ist es von Vortheil, daß außer den an den Oefen befindlichen Bleipfannen noch eine Reihe derselben mit besonderer Feuerung aufgestellt sei, damit es, bei eintretenden Hindernissen in der Verdampfung, den im Betrieb begriffenen Oefen nicht an Material fehle.

Fabrikation der „Masse“.

Die auf 45° B. gebrachte Lauge wird zu 177,5 kg mit 47 kg Holzkohlenpulver von Linsengröße gemischt und in zwei gußeisernen Kesseln von 1,15 m oberem Durchmesser und 0,44 m Tiefe, mit separater Feuerung, verdampft. Nach Verlauf von $1^1/_2$ bis 2 Stunden beginnt die Flüssigkeit stark zu schäumen und droht über den Kessel zu steigen, weshalb sie von dem Arbeiter mit einem Besen geschlagen und vorsichtig bewegt werden muß. Einige Stunden später, nachdem sich der Schaum verloren hat, beginnt eine starke Entwickelung schwefligsauren Gases, welches durch vortheilhafte Ven-

tilation möglichst schnell aus dem Arbeitslocal entfernt werden muß. Eine dachförmige Ueberdeckung der Kessel mit hohem Abzugsrohr reicht oft schon hin, die sehr beschwerliche Arbeit weniger gefahrvoll zu machen. Gentele empfiehlt, diese gußeisernen Pfannen mit einem steinernen Gewölbe zu überdecken, das vorn eine Arbeitsöffnung hat, durch welche man die Kessel beschicken und entleeren, sowie das Umrühren darin vornehmen kann. An der hinteren, dem Arbeitsloche entgegengesetzten Seite communicirt das Gewölbe durch eine Oeffnung mit dem Schornstein der Kesselfeuerung, so daß die sich entwickelnden Gase dahin abziehen. Mit der eintretenden Gasentwickelung verdickt sich die „Masse“ und nimmt nun die stete Gegenwart des Arbeiters in Anspruch, welcher durch unausgesetztes Rühren mit einem langen eisernen Spatel ein Festbrennen auf dem Kesselboden verhüten muß. Sobald die Masse sich zu ballen beginnt, wird sie von dem Arbeiter durch ein Sieb gerieben, welches aus einem durchlöcherten Kupferblech gearbeitet ist, dessen Löcher 7,4 mm Durchmesser haben. Es schreitet nun die Austrocknung der durchgeriebenen Masse sehr langsam und bei sehr schwachem Feuer nur so weit vor sich, daß sich dieselbe, ohne zu stäuben, bequem durch das Sieb reiben läßt, sie muß noch dampfen, und die Hand, ohne anzukleben, schwach befeuchten. In diesem Punkte weichen die literarischen Angaben völlig von der obigen ab. Payen, Dumas und Leykauf lassen die Masse bis zum Rothglühen des Kessels, zum staubigen Pulver eintrocknen (nach Dumas in einem mit Thon beschlagenen kupfernen Kessel), doch ergiebt sich aus Folgendem, wie sehr ein gewisser Wassergehalt die Ausbeute begünstigt. Es wurden gleiche Mengen staubig trockner Masse mit Sand und mit steigender Menge Wasser gemischt, in Retorten unter gleichen Verhältnissen geglüht, woraus sich folgende Resultate ergaben:

4,378 kg trockne Masse mit	0,467 kg	Sand	gab	1,315 kg	Phosphor,
„ „ „ „	0,116 „	Wasser	„	1,724 „	„
„ „ „ „	0,223 „	„	„	1,797 „	„
„ „ „ „	0,350 „	„	„	1,680 „	„

Aus diesem Verhältnisse ergiebt sich, daß ein Feuchtigkeitsgehalt von ungefähr 5,5 Proc. für die Phosphorgewinnung von Vortheil ist, welche Erscheinung durch die Eigenschaft der Phosphorsäure, im Hydratzustande leichter als im wasserfreien durch Kohle zersetzt zu werden, zu erklären sein dürfte. Jedenfalls liegt ein nicht geringer Grund zur größeren oder geringeren Phosphorausbeute in der obigen Operation, auf deren geregelten Verlauf daher besondere Rücksicht genommen werden möchte.

Das Verfahren, welches Leykauf (Leuch's polytechn. Ztg. 1835 und Journ. für prakt. Chemie 1840) zur Verdampfung und Verdickung der Lauge mittelst Kohle einschlägt, stimmt mit dem, welches Dumas in seinem Lehrbuche erwähnt, fast überein. Die letzte Nachricht Leykauf's empfiehlt den Fabrikanten das Mischen und Glühen des sauren phosphorsauren Kalkes erst mit 1 Proc. Kohlenpulver vorzunehmen, Wasser und schweflige Säure zu entfernen und dann die übrigen gut ausgeglühten Kohlen zuzumischen. Es bleibt auch hier der Werth des Verfahrens der praktischen Erfahrung anheimgestellt.

Die Phosphordestillation in Galeerenöfen.

Das oben beschriebene Gemisch, welches durch Verdampfung von 177,5 kg der 45° B. haltenden Lauge mit 47 kg Kohlenpulver erzielt wurde, wiegt getrocknet 136,5 kg und wird, nachdem es in einem bedeckten Gefäße abgekühlt ist, in die Retorten (Fig. 3 bis 4) vertheilt. Je nach dem Betriebe der Fabrik, nach dem Brennmaterial, dessen gute Auswahl für den Fabrikanten eine Hauptaufgabe sein muß, weichen die Oefen an Größe und Bauart sehr von einander ab. Es liegen fast von Jedem, der über Phosphorgewinnung geschrieben hat, andere Constructionen vor, deren vollständige Aufzählung das Ziel der hier gestellten Aufgabe überschreiten würde. Als von praktischem Werthe verdienen folgende Ofeneinrichtungen der Erwähnung: Der Reverberofen, dessen Dumas erwähnt, eignet sich zwar nur für eine Retorte, zeichnet sich aber durch vorzüglich guten Zug und durch leicht zu handhabende Ventilationseinrichtungen aus; er diente, so lange die Phosphorfabrikation noch nicht den jetzigen Umfang erreichte, als der einzige und beste Ofen zur Darstellung des Phosphors.

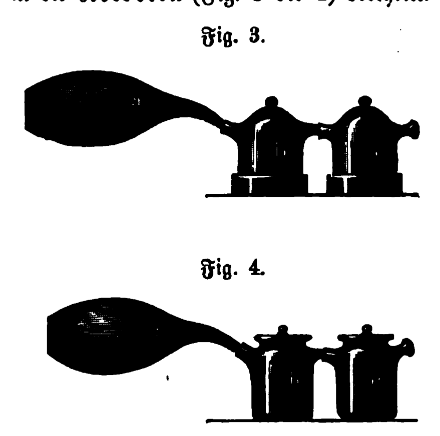


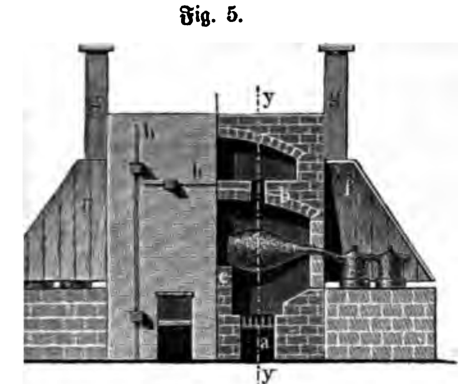
Fig. 3.

Fig. 4.

Der unter dem Namen alandrier bekannte und in Frankreich angewendete Ofen besteht aus einem Backsteingemäuer mit einem gewölbten Theil, in welchen die Retorte zu liegen kommt. Der Feuerraum ist nicht unmittelbar unter der Retorte, sondern etwas entfernt, und die Flamme geht durch einen wagerechten oder schiefen Canal, umspielt die Retorte in dem gewölbten Raume und entweicht durch eine über die Retorte gesetzte Kuppel. Die Oefen für zwei Retorten sind länglich viereckig, in der Mitte der Höhe mit einer Rinne von Backsteinen, 11,5 cm breit und 58 cm hoch, versehen, die mit dem oberen Theile des Herdes communicirt und dient, um die Flamme in den Raum einzuführen, wo die Retorten sind. Der Raum ist an dem Boden des Ofens viereckig, gewöhnlich von 38 cm Breite auf 80 cm Länge, dann ist er an einer Seite des Ofens, in zwei Drittel seiner Höhe, gewölbt, um die Retorten größtentheils zu bedecken. Die Wölbung, deren Spitze 40 cm von dem Boden des Ofens absteht, ist an jedem Ende des Ofens geschlossen, in der Mitte bleibt aber ein offener Raum, um die Retorten hineinzubringen. Sind sie darin, so schließt man den Ofen mit Backsteinen und Thon. Will man vier Retorten anwenden, so wird an den ersten Ofen ein zweiter angebracht, deren jeder einen eigenen Feuerherd hat, damit bei einem Unfall nicht die Arbeit aller Retorten unterbrochen werde. Die Abbildung dieser Oefen befindet sich im Dictionnaire techn. (VXI, p. 120).

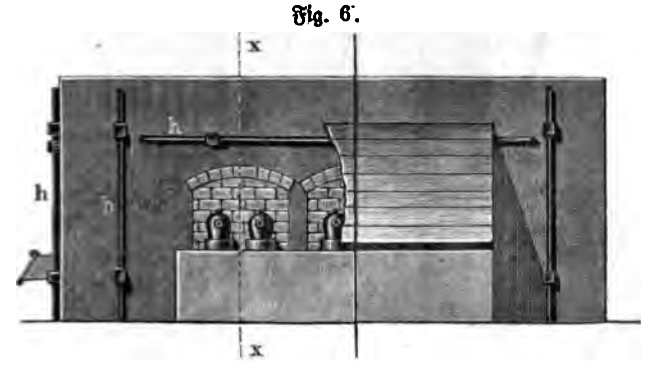
gen beschreibt in seiner mehrerwähnten Abhandlung einen Galeerenofen
:lter Ueberwölbung, in deren jede eine Reihe von fünf Retorten gesetzt
inne. Der Feuerraum ist seitwärts von den Retorten und etwas unter dem
tützenden Canal angebracht; die Flamme, welche sich unter dem ganzen
verbreitet, entweicht durch Feuerzüge, die sich über jeder Retorte befinden;
sind allmälig sich erweiternd hergestellt, um die Temperatur besser zu
. Die Verbrennungsproducte ziehen unter ein Hauptgewölbe, welches sich
ı Schornstein im Centrum richtet. Eine auf gußeiserne Platten gelegte
ıe, worin man einen Theil der Auflösungen abdampfen kann, gestattet
ende Hitze zu benutzen, so daß sich der obere Theil des Ofens nicht zu
tt. Im Hauptprincip mit dieser Construction übereinstimmend, sind die
öfen eingerichtet, in denen gleichzeitig 36 Retorten der Flamme ausgesetzt
d von welchen Fig. 5 die Vorderansicht des zur Hälfte durch einen
Schnitt nach der Linie $x x$ in Fig. 6 aufgebrochenen Ofens, Fig. 6 Seitenansicht, Fig. 7 (a. f. S.) Längendurchschnitt nach der Linie $y y$ in Fig. 5 darstellen.

Fig. 5.



Ueber zwei Aschenfälle, welche durch ein 0,286 m über den Rost sich erhebendes Gemäuer (Fig. 5 *e*) getrennt sind, ist das 0,7 m breite, 0,517 m hohe Gewölbe *b* aus feuerfesten Backsteinen gespannt, in dessen beiden Seiten neun
breite, 0,460 m hohe gewölbte Oeffnungen zum Einlegen zweier
in jede derselben gelassen sind (die Zeichnungen der Längendurchschnitte,

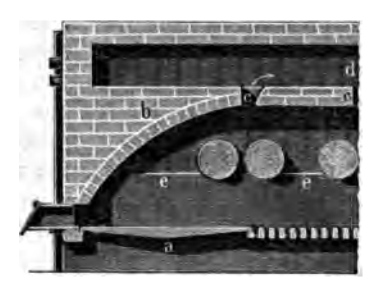
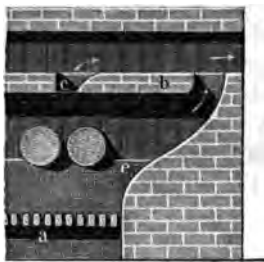
Fig. 6.



nd Fig. 7 a. f. S., stellen nur den vorderen und hinteren Theil des Ofens
urch die Zugöffnungen *c*, welche 0,28 m hoch sind und sich nach dem

hinteren Ende des Ofens erweitern, ist das Gewölbe mit dem Zuge *d* in Verbindung gesetzt, welcher schwach gewölbt, 0,175 m hoch und 0,695 m breit ist und mit dem unter die Pfanne streichenden Zuge correspondirt. Das 0,2 m breite Gemäuer *e* (Fig. 7) trennt die beiden Roste und dient gleichzeitig als Unterlage

Fig. 7.

der quer über die Feuerung paarweise in die seitlichen Gewölbeöffnungen gelegten Retorten. Der Rost, welcher, 0,55 m lang, bis zum Beginn des ersten Retortenpaares aus Eisenstangen besteht, wird bis an das hinterste Retortenpaar durch Ziegel fortgesetzt, welche 0,01 m weit auseinander liegen, um die Asche der ziemlich bis an das hintere Ende gebrachten Holzscheite durchfallen zu lassen. Der ganze Ofen ist 1,61 m hoch, 1,325 m breit und je nach der Zahl der Retortenpaare 6,6 bis 7 m lang. Sein hinteres Ende stößt an ein mit dem oberen Ofengewölbe *d* horizontal errichtetes Gemäuer, auf welchem die Bleipfannen angebracht sind, unter denen der 0,2 m hohe Zug die aus dem Phosphorofen kommende Hitze nach dem Schornstein führt. Fig. 8 stellt den Bau dieses Zuges

Fig. 8.



nach Hinwegnahme der Bleipfannen dar; es sind zur größeren Concentration der Wärme und zur Regelung des Luftzuges quer über den Zugraum Zungen aus Backsteinen errichtet, um welche der Rauch gezwungen ist zu streichen und seine Wärme an die über denselben und auf ihnen liegenden Eisenplatten abzugeben, auf welchen die Bleipfannen, durch Einsetzen in eine 0,02 m hohe Lehmschicht, errichtet sind. Die Retorten (Fig. 3 und Fig. 4) sind flaschenförmige dünne Gefäße, aus einem feuerfesten Thon angefertigt, welche so lang sind, daß sie noch mit ihrem gekrümmten Halse 0,14 m aus der Gewölbmauer herausragen, während

sie mit ihrem hinteren Ende auf dem Gemäuer *e* ruhen können. Bevor sie mit der getrockneten Masse gefüllt werden, müssen sie zwei- bis dreimal mit einem dünnen Lehmbrei bestrichen und nach jedesmaligem Bestreichen getrocknet werden. Ehe sie in Gebrauch genommen werden, prüft man, indem man sie bis an den Hals unter Wasser hält, durch Hineinblasen, ob sie beschädigt sind, was durch Aufsteigen von Luftblasen im Wasser erkannt werden würde. Ist dies nicht der Fall, so senkt man sie in einen dünnen Lehmbrei, welcher, sobald er zu quarzreich sein sollte, mit etwas Pferdedünger vermengt ist, und stellt dann die Retorten zum Abtrocknen auf die obere Fläche der dachartigen, hölzernen Bedeckung der Vorlagen (Fig. 5). Hierauf werden sie mit dem kohlehaltigen, sauren Kalkphosphat, der Masse, gefüllt und dann paarweise in die Seitenöffnungen des Ofens eingelegt, letztere hierauf mit Ziegeln zugesetzt, mit Lehm bestrichen und während der Ofen langsam durch ein schwaches Feuer angewärmt wird, die Vorlage an den über das Gemäuer herausragenden Hals der Retorte angesetzt. Als Vorlagen werden besonders zwei Formen (Fig. 3 und Fig. 4) benutzt, die älteste ist die Topfform (Fig. 4). Diese Gefäße, deren Durchmesser oben und unten 0,12 m im Lichten ist, werden mit Deckeln geschlossen, welche mittelst Lehm aufgesetzt sind; sie werden bis an den Hals der nach oben gehenden röhrenförmigen Oeffnung mit Wasser gefüllt und durch diesen Röhrenansatz mit dem Retortenhals verbunden, der in denselben ein Stück hinein, jedoch nicht in das Wasser reichen darf. Auf der entgegengesetzten Seite befindet sich ein gleiches nach unten geneigtes Rohr, welches dazu bestimmt ist, mit einer zweiten Vorlage *c* vereinigt zu werden, welche ebenfalls zur Aufnahme des letzteren eine nach oben stehende röhrenförmige Oeffnung besitzt, an der entgegengesetzten Seite aber in einem durchbohrten Knopf endigt, der als Ausströmungsöffnung der Gase dient. Jeder dieser Töpfe ist 0,168 m hoch, bauchig geformt, von glasirtem Thon. Die andere Form der Vorlage, die Haube (Fig. 3 *b* und *c*) besteht aus einem oben geschlossenen, unten offenen, hutförmigen Gefäße, welches in einen mit Wasser gefüllten Untersetzer gestülpt wird. Diese Gefäße sind bis an die Spitze 0,18 m hoch, ihr unterer Durchmesser beträgt 0,154 m, die an die Retorte stoßende, nach oben zeigende Röhrenöffnung ist 0,07 m weit, die Untersetzer sind 0,02 m hoch und haben 0,240 m lichten Durchmesser. Die Befestigung der Vorlagen, deren je zwei zu einer Retorte gehören, unter sich und mit den letzteren geschieht mittelst fetten Lehms, dem man etwa 1/4 Pferdedünger zugemischt hat. Die Füllung der topfförmigen Vorlagen, wie die der Untersetzer mit Wasser wird vor dem Ansetzen derselben an die Retorte vorgenommen und darf nur soweit gehen, daß der Hals der Retorte und der ersten Vorlage noch wenigstens 0,01 m über dem Wasser ausmündet. Sobald diese Arbeit beendigt, wird das Feuer in dem Ofen verstärkt. Der oben beschriebene Ofen ist nur für Holzfeuerung eingerichtet; jede Operation erfordert 0,35 cbm, dem Gewichte nach ungefähr 935 kg völlig lufttrocknes weiches Tannenholz. Die Dauer derselben schwankt nach dem Gange des Ofens zwischen 36 und 48 Stunden, während welcher Zeit die Arbeiter mit der Vorbereitung eines neuen Ofens, mit Hinzuführen von Holz und genauer Einhaltung eines guten Ofenganges beschäftigt sind. Während der ganzen Operation treten nun im Allgemeinen folgende Erscheinungen auf: Nach Verlauf einiger Stunden

beginnen sich an der vorderen Oeffnung der zweiten Vorlage weißblaue Flämmchen zu zeigen, 1 bis 1½ Stunden darauf entwickeln sich starke Dämpfe und Gase, welche mit heller, weißer und leuchtender Flamme brennen und von Dumas für ein Gemisch von Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoffgas, vielleicht mit geringen Mengen Phosphordampf gemischt, angesehen werden und nach einiger Zeit einen bläulich-grünen Schein annehmen, wobei der Geruch nach Phosphorwasserstoff immer stärker hervortritt. Gar oft geschieht es, daß bei zu starkem Ofengange die Phosphordämpfe nicht genug in der Vorlage verdichtet werden und die knopfförmige Ausströmungsöffnung der letzten Vorlage mit rothem Oxyd verstopfen, wodurch regelmäßig ein Abspringen der Lehmverkittung zwischen Retorte und Vorlage bedingt wird, in dessen Gefolge ein nicht unbedeutender Verlust an Phosphor steht. Es muß daher der Arbeiter stets einen starken Eisen- oder Kupferdraht zum Durchstechen der sich schließenden Ausströmungsöffnung und frischen Lehm, zum Verkitten der entstehenden Risse im trocknen Kitte, bereit haben.

Behufs der möglichst schnellen Entfernung der auf die Gesundheit der Arbeiter nachtheilig wirkenden Gase aus dem Arbeitsraum überdeckt man die Vorlagen der ganzen Länge des Ofens nach mit zwei nach oben aufzuschlagenden, dachartigen Bretterverschlägen *f* (Fig. 5), in deren Mitte ein Schornstein von Holz *g* die Gase durch das Dach nach außen führt. Die Stärke der Flammen aus den Vorlagen nimmt nach Verlauf von 24 Stunden ab und ihre Farbe geht nach und nach in Blau (Kohlenoxyd) über, und erst, wenn bei Hellrothglühhitze der Retorte keine Gasentwickelung mehr stattfindet, wird das Feuer verringert, die Oeffnung des Aschenfalles mit Steinen versetzt und der Ofen langsam erkalten gelassen. Während der Zeit des Ofenganges muß darauf gesehen werden, daß die Ofenthür möglichst geschlossen und das jedesmalige Einschieben der Holzscheite von beiläufig 1 m Länge, möglichst beschleunigt werde, da der geringste kalte Luftstrom von außen sofort ein Zerspringen der vorderen Retorten zur Folge haben würde. Die irrige und kaum zu tilgende Ansicht der Arbeiter, daß durch Oeffnen der Feuerthür der Zug verstärkt werde, kann oft nur durch Einrichtungen verbannt werden, die das Offenstehen der Thür unmöglich machen; eine solche wird dadurch erreicht, daß man in die Feuerungsöffnung einen Rahmen von Gußeisen (Fig. 9) setzt, welcher mit einer schiefaufliegenden, von unten nach oben aufzuschlagenden Klappe geschlossen ist und als Thür den Feuerraum deckt. Mittelst dieser Vorrichtung wird es dem Arbeiter wenigstens sehr erschwert, sein Princip durchzuführen, indem die Klappe nach jedesmaligem Oeffnen immer wieder zuschlägt; wenigstens ist dadurch dem Uebelstande in Etwas entgegengetreten und die Controle erleichtert.

Fig. 9.



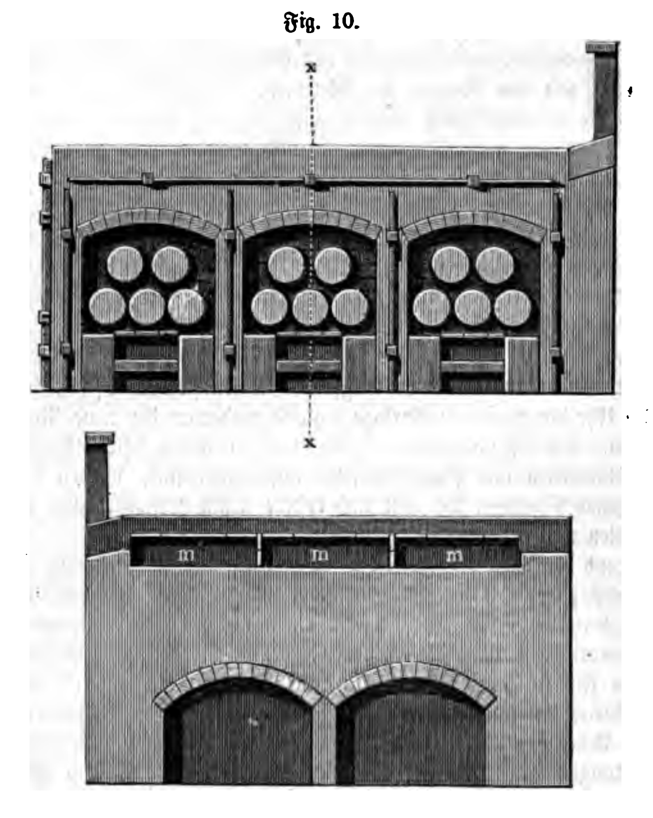
Nachdem das Feuer im Ofen gänzlich erloschen, schreitet man zum Ausnehmen der Retorten. Es werden die Vorlagen von letzteren abgelöst und ihre Oeffnungen mit Holzpfropfen geschlossen, um einer Entzündung des an den inneren Wandungen hängenden Phosphors vorzubeugen; die das Retortenpaar umschließende Ziegelmauer *b* (Fig. 6) wird aufgebrochen und das vordere Halsende der Retorte mit dem noch anhängenden Lehmrande, dem Kragen, abgeschlagen und schnell in Wasser geworfen, da in demselben

immer etwas Phosphor verdichtet ist. Hierauf zieht man die Retorten mittelst hölzerner Stäbe, welche man in dieselben steckt, aus dem Feuerraum, schüttet den schwarzen, staubigen Inhalt aus und wirft sie weg. Nachdem sich der Arbeiter überzeugt hat, daß die Masse ausgeschürt, d. h. daß kein unzersetzter saurer phosphorsaurer Kalk mehr darin ist, was man daran erkennt, daß die Bruchflächen der schwarzen Körner weiß erscheinen, wird zum Reinigen der Vorlagen und Retortenkragen geschritten. Dazu bedient sich der Arbeiter eines etwa 0,2 m langen und 0,05 m breiten eisernen, spatelförmigen Instrumentes, welches schwach geschärft ist, und kratzt, indem er die Vorlage stets unter Wasser hält, den darin befindlichen Phosphor heraus. Diese Reinigung muß, um jedem Verlust an Phosphor vorzubeugen, auf das Genaueste ausgeführt werden; ebenso verfährt man mit den Kragen der Retorten. Das Wasser, in welchem die Reinigung der Geräthschaften vorgenommen wurde, enthält immer noch fein vertheilten Phosphor und Phosphoroxyd, und wird deshalb zum Absetzen hingestellt. Das in den Vorlagen befindliche Wasser reagirt stark sauer von einem Gehalt an Phosphorsäure und wird zu der Schwefelsäure in die Ständer zurückgegossen. Zum Ausräumen und Einsetzen eines Ofens sind zwei Arbeiter erforderlich. Sie beginnen, nachdem während der Nachtzeit der Ofen ausgeschürt und ausgekühlt ist, früh 6 Uhr mit dem Ausräumen desselben, legen an die Stelle der ausgenommenen Retorten sogleich frischgefüllte, mauern dieselben ein, und während der eine der Arbeiter mit der Reinigung der Geräthe beschäftigt ist, beginnt der andere mit dem langsamen Anfeuern des Ofens, so daß um 9 oder 10 Uhr die gereinigte Vorlage sogleich wieder an die neue Retorte gesetzt werden kann. Die abgeschlagenen Lehmverkittungen, welche feste rothgelbe Klumpen bilden und bisweilen mit Phosphor stark imprägnirt sind, werden durchgesehen, der anhängende Phosphor losgelöst und erstere dann zerstoßen und mit Wasser zum Verkitten wieder aufgeweicht.

Während der oben beschriebene Ofen sich nur für Holzfeuerung eignet, so ist der in den Figuren 10 bis 14 gezeichnete hauptsächlich auf Steinkohlen- und Coaksfeuer berechnet. Es stellt derselbe einen aus drei Separatfeuerungen combinirten Retortenofen dar, ähnlich denen, wie sie zur Leuchtgasfabrikation erbaut sind; jedes Feuerungsgewölbe schließt fünf Retorten ein und mündet mit den anderen Feuerungen in den gemeinschaftlichen nach den Pfannen führenden Zug *c* (Fig. 11). Ueber den 31 cm hohen, 55 cm breiten Aschenfall und 5,5 dm breiten und 8 dm langen Rost erhebt sich der 11 dm breite, 11 dm hohe, 1 m tiefe, gewölbte Feuerungsraum, welcher durch die 27 cm hohe, unterhalb 12, oberhalb 15 cm weite Oeffnung *b* in den Zug *c* mündet. In die vordere und hintere Wand jedes dieser Gewölbe sind zwei 8 cm starke Eisenstangen (Fig. 13) eingelegt, welche als Retortenlager dienen und 26 cm weit über einander entfernt liegen. Zwischen sie werden, nachdem die Retorten eingelegt sind, Mauerziegel eingesetzt und das Gewölbe so geschlossen. Die Retorten bilden cylindrische Thonröhren von 1,17 m Länge und 25 cm Durchmesser, welche auf der einen Seite geschlossen, auf der anderen offen sind und mit der offenen Seite der Ofenthür gegenüber gelegt werden. Sie sind durch einen Deckel verschließbar, an dessen mittlere Oeffnung ein gebogenes Thonrohr angefügt wird, welches in die Vorlagen mündet. Deckel und Ansatzröhren

werden mittelst Lehm angedichtet, der bei zu großem Sandgehalt mit etwas Pferdedünger gemischt wird. Statt der cylindrischen Retortenform kann auch die Muffelform gewählt werden, und es bleibt der Praxis anheimgestellt, einer derselben den Vorzug zu ertheilen. Die Retorten werden vor der Erwärmung des Feuerraums eingelegt, nachdem sie zuvor noch mit einer dünnen Lehmschicht beschlagen worden sind, das Gewölbe vermauert und nun der Ofen vorsichtig angefeuert; während dieser Zeit geschieht die Beschickung der Retorten mit dem Gemisch von Kohle und saurem phosphorsaurem Kalk, so daß die aus 300 kg

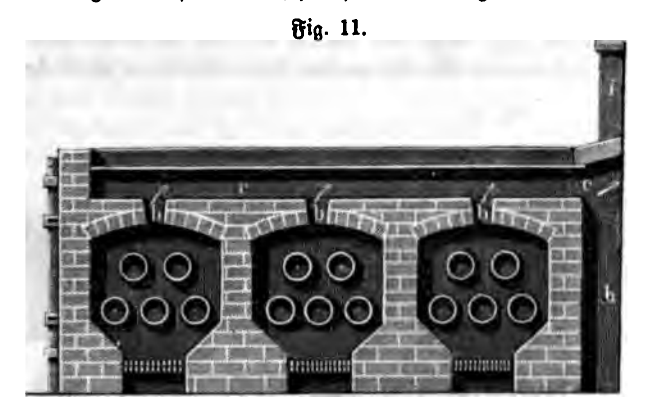
Fig. 10.



frischer Knochen erhaltene Masse in 15 Retorten vertheilt wird, deren je fünf einer Feuerung angehören. Es werden hierauf die Deckel und Röhren angelegt und an die Retorten und Vorlagen festgekittet. Als Vorlagen bringe ich muffelartige, unterhalb offene Thongefäße in Vorschlag, welche in einer gemeinschaftlichen Rinne *c*, durch welche ein constanter Wasserstrom fließt, zu zweien hinter einander aufgestellt sind. Es sind dieselben 11 dm lang, *b* (Fig. 13), oberhalb mit fünf Oeffnungen zur Aufnahme der aus den Retorten kommenden Röhren versehen, nach vorn mit zwei dergleichen, und zwar ist die dem Ofen zunächststehende durch Röhren mit der davorstehenden verbunden, welche wiederum zwei Oeff-

nungen zum Ausströmen der entweichenden Gase hat. Sie stehen gemeinschaftlich in einer breiten Rinne *c* und zwar so, daß die dem Wasserstrom entgegenstehende Seite der Vorlage unterhalb eine schwache, nur wenige Millimeter betragende

Fig. 11.



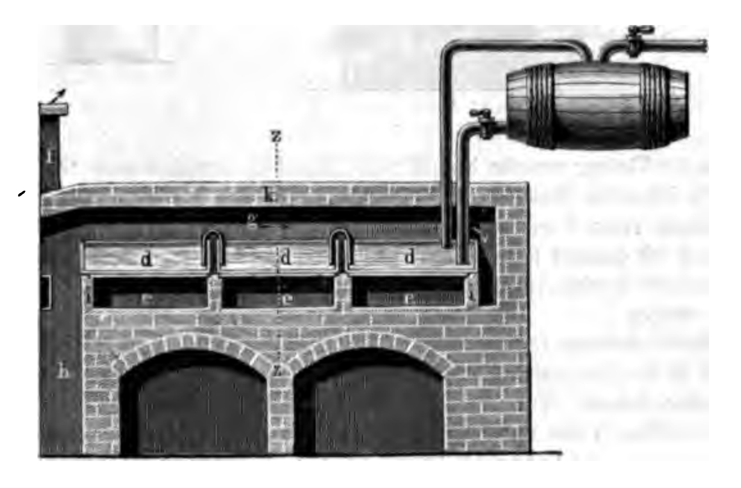
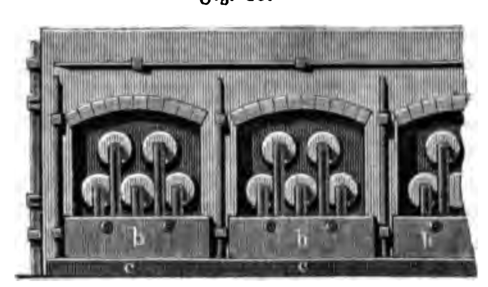


Fig. 12.



Fig. 13.



Oeffnung besitzt α (Fig. 15), während die entgegengesetzte Seite, welche also geneigter steht und an welche sich der Phosphor leicht anlegen kann, 2 cm über dem Boden eine solche besitzt β (Fig. 15), so daß wohl das Wasser die Vorlage durchfließen, den Phosphor aber nicht mit fortführen kann. Das aus der Rinne kommende Wasser fließt in ein Faß, in welchem sich der vielleicht mit fortgerissene Phosphor absetzen kann, und von da ab. Es gewährt dieses Verfahren die Sicherheit, daß

Fig. 14.

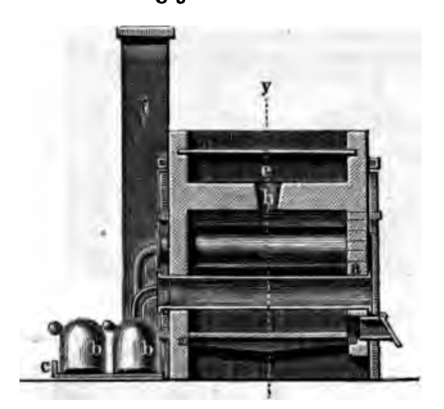
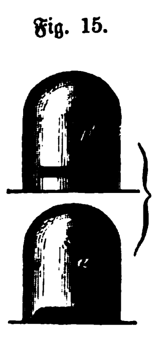


Fig. 15.



aller in die Vorlage tretende dampfförmige Phosphor verdichtet wird, ehe die ihn mit sich führenden Gase dieselben verlassen. Die aus den Retorten mündenden Thonröhren ragen 3 cm in die Vorlage und müssen ebenso wie die Vorlagen unter sich fest gedichtet sein. Sobald Alles auf diese Weise vorbereitet ist, wird ein stärkeres Coaksfeuer gegeben, dem hin und wieder Steinkohlen beigemischt werden müssen.

Die Destillation findet nun unter denselben Verhältnissen statt, wie früher, und es ist die Hauptaufgabe der Arbeiter, eine möglichst gleichmäßige, zu Ende der Arbeit steigende Temperatur zu bewerkstelligen. In neuester Zeit ist den Franzosen Barbe und Lancauchez ein Patent auf Phosphor-Retortenöfen unter Anwendung von Generatorgasen ertheilt worden.

Der erhaltene rohe Phosphor bildet in den den Retorten zunächststehenden Vorlagen erhärtete, rothe, gelbe, hier und da durchscheinende, häufig mit rothem Phosphoroxyd und Kohlenstoffphosphor bedeckte Massen von der Form des Vorlagebodens; der Inhalt der zweiten Vorlage stellt häufiger eine lockere, gelbrothe, schwammige Masse dar, welche auf dem Wasser schwimmt und größtentheils Phosphoroxyd zu sein scheint. Das Abwiegen des rohen Phosphors geschieht, indem man den in einem Fasse gesammelten Phosphor durch vorsichtiges Abgießen und gelindes Pressen mittelst eines darauf gedeckten Brettes so gut als möglich von seinem Wasser befreit, ihn dann in einen anderen Kübel, der sammt seines Wasserinhaltes gewogen ist, schüttet, und den auf dem Wasser schwimmenden leichten Phosphor mittelst eines kupfernen durchlöcherten Löffels abnimmt und hinzufügt. 136,5 kg der in die Retorte gebrachten Masse liefern bei gutem Ofengange

l 21 bis 21,1 kg feuchten, rohen Phosphor, der nach dem Umschmelzen
chtigen Abtrocknen 17,36 kg wiegt.

l die Ausbeute an Phosphor in den Oefen mit Holzfeuerung möglichst
en sein, so sind es hauptsächlich drei Bedingungen, denen vor Allem Ge-
istet werden muß:

ine möglichst vortheilhafte Construction des Ofens,

in ganz trocknes, leichtes Holz,

ine regelmäßig sich steigernde und zum Schluß der Operation langsam
ernde Hitze.

müssen die Gewölbe des Ofens von guten feuerfesten Steinen ausgeführt
inem nicht zu schnell verglasenden Mörtel verbunden sein. Die Züge
s müssen von außen leicht zugänglich und ohne großen Zeitverlust zu
ein. Es ist vorzüglich wichtig, daß die vorderen Retorten nicht zu nahe
ungsöffnung liegen, in welchem Falle dieselben bei einem gut ziehenden
wenig Stichflamme erhalten würden. Man legt daher die beiden ersten
Oeffnungen erst 0,55 m hinter der Feuerungsöffnung an, bis zu welcher
s Gewölbe langsam ansteigt, so daß die ersten zwei links und rechts
ı Retorten etwa 0,6 m hinter die Ofenthür zu liegen kommen (Fig. 7).
; ist, sobald es nicht sehr trocken ist, die Ursache, daß der Phosphor, je
asselbe, um so schwammiger und oxydreicher ausfällt. Es mag dies da-
en, daß bei zu geringer Hitze die Gasentwickelung zeitweilig unterbrochen
) die äußere Luft dadurch Gelegenheit hat, in das Innere der Vorlagen
rten einzudringen und die Phosphordämpfe im statu nascenti zu oxy-
dann statt eines gelben, wachsartigen, festen Kuchens in der ersten Vor-
lbe schlammige Masse auftritt, die gewöhnlich erst in der letzten Vor-
auch da ungern, angetroffen wird.

durch wechselnde Ab- und Zunahme der Temperatur hervorgerufene
nziehung und Ausdehnung des Ofengemäuers würde unbedingt schon
r Zeit den Ofen unbrauchbar machen, wäre nicht durch eiserne Schienen,
: Ofen in seiner Länge, Breite und Höhe durchziehen und umgeben, dessen
stigkeit bedingt. Diese Eisenstäbe *h* (Fig. 5 und Fig. 6), Schlaudern,
gebracht, daß zwei derselben, von 0,67 m Breite, den Ofen der Länge
lich des oberen Gewölbes, durchziehen und an der vorderen Seite durch
: eingelassene Eisenstangen von der Höhe des Ofens gehalten werden;
jen 12 Querschlaudern zwischen dem Feuerraum und dem oberen Ge-
:ch und werden durch seitlich zwischen den Retortenlagern aufgestellte
gehalten, um welche noch eine gleiche Umfassung eiserner Stäbe sich
rch diese Einrichtung wurde es dem Fabrikanten, dessen Verfahren ich
eile, möglich, daß auf einen Phosphorofen ein Dampfkessel mit zwei
en von der Länge des Ofens gesetzt und durch die abgehende Wärme
rden konnte, dessen Dampf dann in die Ansatzständer geleitet und zum
r Knochenmühle verwendet wurde. Gleichzeitig wurde der Dampfkessel
zwei starke, in den Fußboden eingelassene eiserne Pfosten gestützt.

den Lehrbüchern der Chemie finden sich überall die Vorlagen aus Kupfer
dargestellt und mittelst kupferner Röhren mit den Retorten verbunden, —

eine Angabe, deren praktische Ausführbarkeit im Großen und bei einem starken Betrieb zu der Unmöglichkeit gehört. Abgesehen davon, daß das Kupfer den sich während des Ofenbetriebes entwickelnden Säuredämpfen kaum mehr als einigemal Stich halten und mithin ein bedeutender Aufwand von Betriebscapital nur für die zur Phosphorfabrikation nöthigen Geräthschaften erwachsen würde, ist das Kupfer ein zu guter Wärmeleiter, als daß nicht durch dessen schnelle und leichte Abkühlung durch die äußere Luft ein häufiges Verstopfen der Röhren, ein Untauglichwerden des ganzen Apparates erfolgen und ein Verlust an Phosphor außerdem noch herbeigeführt werden müßte.

Mit großer Gefahr ist das Einsenken der Retortenhälse oder deren Verlängerung in Wasser verbunden; der geringste Temperaturwechsel, welchem selbst bei noch so vorsichtiger Feuerung kaum vorzubeugen, bewirkt ein Zurücksteigen des Wassers in die Retorte und kann die Ursache gefährlicher Explosionen werden. Es sind daher irdene Geschirre mit theilweiser Wasserfüllung, schon des geringeren Kostenpreises wegen, den kupfernen jederzeit vorzuziehen und in der neueren Praxis auch ziemlich allgemein angewendet.

Die Reinigung, Formung, Aufbewahrung und Verpackung des Phosphors.

Die Befreiung des rohen Phosphors von seinen meist aus Phosphoroxyd und Kohlenphosphor bestehenden Verunreinigungen kann entweder durch mechanische Filtration oder Pressung, oder durch eine nochmalige Destillation bewerkstelligt werden.

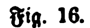
Das Verfahren des Auspressens durch Gemsleder, wie solches in allen Lehrbüchern bis auf die neueste Zeit mitgetheilt ist, mußte verlassen werden, sobald die Menge des producirten Phosphors sich der hinlänglichen Beschaffung dieses Leders entgegenstellte, und findet nirgends mehr Anwendung; statt desselben bedient man sich in französischen Phophorfabriken poröser Steinplatten (Chamottesteine), die in eiserne Cylinder gesenkt und mit einer Dampfmaschine in Verbindung gesetzt sind, welche Dampf in denselben comprimirt und dadurch den geschmolzenen Phosphor durch die poröse Steinmasse preßt. Vor dieser Behandlung mengt man den Phosphor mit Kohlenpulver und verhindert dadurch ein zu schnelles Unbrauchbarwerden der Steinplatten durch Verstopfen der Poren. Die rückständige kohlige Masse wird vom Steine sorgfältig entfernt und dem Retorteninhalte vor der Phosphorgewinnung beigemischt, oder nochmals in besonderen Retorten destillirt.

Diese Manipulation soll nur 5 Proc. Verlust am Gewichte des rohen Phosphors mit sich führen.

Die Destillation des Phosphors wird in gußeisernen Retorten (Fig. 16) vorgenommen, welche je zwei oder drei neben einander in eine Feuerung mit seitlichem Heizraum leicht eingemauert und wieder daraus entfernt werden können. Der rohe Phosphor wird in einem kupfernen Kessel unter Wasser geschmolzen und mit dem achten Theil seines Gewichtes feinen, reinen Quarzsand innig ge-

mischt, sodann wird, während des fortwährenden Umrührens der Masse, kaltes Wasser bis zum Erstarren des Gemisches hinzugesetzt und letzteres einige Stunden stehen gelassen, um eine möglichst vollständige Erkaltung der ganzen Mischung vor der weiteren Behandlung zu bewerkstelligen.

Man schöpft hierauf den mit Sand gemischten Phosphor, eine bröcklige, rothe Masse, mittelst eines großen Seihlöffels von Kupfer in einen Kübel und vertheilt das Product einer Ofenoperation von 36 Retorten in 2 Retorten, legt diese hierauf so um, daß das dem Inhalte noch anhängende Wasser ablaufen kann und senkt sie dann in den Ofen. Ehe dieser in Gang gesetzt wird, stellt der Arbeiter vor jede Retorte einen Kübel mit Wasser, unter dessen Oberfläche die wenigstens 0,06 m weite Oeffnung des Retortenhalses 0,015 bis 0,020 m tauchen muß. In die Kübel werden bleierne Näpfe gesenkt, welche an langen eisernen Griffen leicht zu handhaben sind, und als Vorlagen für den übergehenden Phosphor dienen.


Fig. 16.



Nachdem so Alles vorbereitet, beginnt man ein sehr langsames, gelindes Feuer, welches die Entfernung der Feuchtigkeit aus der Retorte zum Zwecke hat, damit die nach einer Stunde erfolgende und niemals ausbleibende Entwickelung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases keine zu stürmische werde; denn je schneller der Arbeiter heizt, und je früher die eiserne Retorte stark erhitzt wird, desto früher geht die Zersetzung des Wassers auf Kosten des Phosphors vor sich und desto heftiger werden die Explosionen; treten diese ein, so muß der vordere Theil des Retortenhalses fleißig mit Wasser abgekühlt, jedoch das Feuer nicht zu sehr verringert werden, damit nicht ein Zurücksteigen des Wassers in das Innere der Retorte neue Verluste verursache. Die Destillation ist beendigt, sobald die von Zeit zu Zeit ausgeleerten Bleiuntersetzer bei schwacher Rothglühhitze der Retorte keinen Inhalt mehr zeigen.

Die erhärteten Phosphorkuchen, welche im Anfang der Operation fast durchsichtig, dem gebleichten Wachse sehr ähnlich erscheinen, nehmen gegen das Ende derselben, etwa 8 Stunden nach dem Einsetzen der Retorte, eine gelbe, oft gelbrothe Farbe an und müssen nach diesem Verhalten vom Arbeiter genau sortirt werden; die letzte, rothe und trübe Menge wird einer neuen Destillation beigemischt und wieder mit Sand verschmolzen. Der in den eisernen Retorten verbleibende Rückstand, ein schwarzes Gemisch von Kohle und Sand, ist an die Wände derselben sehr festgebrannt, er wird durch mehrere starke Hammerschläge getrennt und mit einem krummen gebogenen Eisen aus der Retorte gekratzt.

Das ganze Verfahren der Destillation erfordert einen geübten, denkenden Arbeiter, der für die Erzielung guter Resultate Interesse haben und keine Mühe

scheuen soll, das Gelingen derselben zu befördern. Es hat mich die Beobachtung gelehrt, daß, sobald während der ersten zwei Stunden die Retorten nur gelind erwärmt wurden, so daß eine möglichst vollkommene Wasserentfernung vor dem Kochpunkt des Phosphors erstrebt wurde, die Gasentwickelung eine sehr geringe, der Phosphor fast bis zu Ende der Operation ein völlig weißer und die Ausbeute eine oft um 5 und 6 Proc. größere war, als sie bei nachlässiger Anfeuerung und unaufmerksamer Behandlung ausfiel. Es müssen sich daher die Interessen des Fabrikanten in dieser Abtheilung der Phosphorfabrik concentriren und nur zuverlässige und gebildete Arbeiter dabei beschäftigt werden. Es kann nicht fehlen, daß die Qualität des von dem Ofen gebrachten rohen Phosphors auf die Ausbeute von reinem und dessen Aussehen bedeutenden Einfluß übt, und die Erfahrung hat ergeben, daß, je schwammiger, lockerer und röther der rohe Phosphor erschien, desto schlechter sich auch die Ausbeute an gereinigtem gestaltete; auf der anderen Seite aber ließen sich bei geringem rohen Phosphor durch eine vorsichtige Destillation doch noch ziemlich gute Qualitäten gereinigten Phosphors erzielen. Durch die Destillation wurden von wasserfreiem, rohem Phosphor im günstigsten Falle 90 Proc. des Gewichtes erhalten; bei nachlässigem Arbeiten konnte die Ausbeute auf 85 und 80 Proc. herabsinken, und bei schlechtem Ofengange, zumal im Winter, wurden oft noch geringere qualitative und quantitative Resultate erzielt. Mit günstigerem Erfolge wird in der Phosphorfabrik des Herrn Charles Violet in Paris die Reinigung des rohen Phosphors nach einer von Wöhler aufgefundenen Methode in der Weise bewerkstelligt, daß man in dem kupfernen Kessel, welcher zum Zusammenschmelzen des rohen Phosphors verwendet wird, auf 100 kg rohen Phosphor die Lösung von $3^1/_2$ kg doppelt chromsauren Kalis, mit $3^1/_2$ kg englischer Schwefelsäure gemischt, dem schmelzenden Phosphor unter lebhaftem Umrühren portionenweise zusetzt. Es erfolgt hierbei ein schwaches Aufschäumen, die über dem Phosphor stehende Flüssigkeit erscheint grün bis grüngelb und der rohe Phosphor selbst hat ein fast völlig farbloses, durchscheinendes Ansehen erlangt. Man wäscht den so gereinigten Phosphor zur Entfernung der freien Säure mehrmals mit Wasser aus und kann ihn dann direct in Stangenform bringen. Nach diesem Reinigungsverfahren liefern 104,22 kg roher Phosphor 100 kg gereinigten, also 96 Procent.

Die Formung des Phosphors in Stangen scheint eben so alt zu sein, als sein erstes Auftreten im Handel, denn schon die ersten Nachrichten über die Gewinnung des Phosphors geben gleichzeitig ein Mittel an die Hand, ihm die Stangenform zu ertheilen. Man bediente sich dazu früher langröhriger Glastrichter, welche unterhalb geschlossen und dann ihrer Länge nach mit Phosphorstückchen gefüllt werden; hierauf tauchte man die Röhren in warmes Wasser und stieß den zusammengeschmolzenen und durch Eintauchen der Röhren in kaltes Wasser erstarrten Phosphor mit einem Drahte aus denselben. Die Langwierigkeit und Schwerfälligkeit dieses Verfahrens machte einem anderen Platz, welches darin besteht, daß man das Ende einer etwas conischen, 2,5 bis 3 dm langen, im Lichten 0,5 bis 1 cm Durchmesser haltenden Glasröhre in den geschmolzenen Phosphor taucht und mit dem Munde vorsichtig am entgegengesetzten Ende saugt, bis der Phosphor so weit vorgestiegen ist, daß er noch 3 oder 6 cm vom Munde entfernt ist; dann

ßt man die untere Oeffnung der Röhre mit dem Finger oder taucht, die
re noch im Munde haltend, schnell in kaltes Wasser, um ein schnelles Erkalten
unteren Phosphorschicht zu bewirken und legt dann das Rohr völlig in das-
. Durch einen kleinen Stoß, den das Rohr erhält, giebt sich der Moment
Erstarrung des Phosphors zu erkennen. Der erstarrte Phosphor wird dann
der Röhre gestoßen und nach der Länge der Gefäße zertheilt. Dumas schlägt
, sich statt des Aufziehens mit dem Munde einer Kautschukblase zu bedienen,
he man mittelst eines Stöpsels an das Ende einer Röhre befestigt, sodann
mmendrückt, um die Luft daraus zu entfernen. Taucht man nun das andere
e der Röhre unter Phosphor und überläßt die comprimirte Blase ihrer Elasti-
t, so steigt in Folge ihres Aufschwellens der Phosphor in der Glasröhre
r, welche, sobald erstërer die gehörige Höhe erreicht hat, unter kaltes Wasser
t wird.

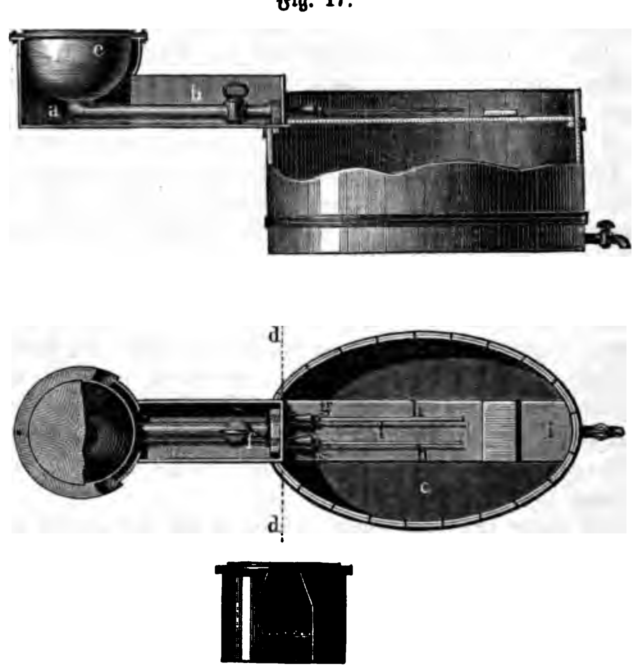
Es ist nicht zu leugnen, daß das Aufziehen des Phosphors mit dem Munde
der Hinsicht gefahrvoll bleibt, dennoch hat dieses Verfahren in neuester Zeit
in allen Phosphorfabriken Frankreichs wieder Platz gegriffen und wird in der
se ausgeführt, daß jedes Glasrohr, deren 12 bis 20 zur Benutzung bereit
, mit einem eisernen Ansatz als Saugrohr versehen ist, in dessen Mitte sich
leicht beweglicher, gut schließender Hahn befindet. Der Arbeiter saugt an dem
rohre, bis das über dem Phosphor stehende und diesem voransteigende Wasser
les erstere einzudringen beginnt, dann schließt er den Hahn und senkt das Rohr
kaltes Wasser; nach Verbrauch aller Röhren werden die gefüllten und erkalteten
ch Oeffnung des Hahnes und Einführung eines Eisenstäbchens ausgestoßen und
n wieder durch Ansaugen gefüllt. Ein geübter Arbeiter kann auf diese Weise
lich 100 kg Phosphor formen, ein Resultat, welches in dem Seubert'schen
parate kaum zu erreichen ist.

Derselbe wurde 1844 von seinem Erfinder in den Annalen der Chemie und
armacie empfohlen und fand eben so schnell in allen Phosphorfabriken Eingang,
l er zumal aus den französischen wieder entfernt worden ist. Es besteht die
eubert'sche Vorrichtung (Fig. 17 a. f. S.) in einem kupfernen, eingemauer-
Kesselchen *a*, welches von unten geheizt wird; an dessen rechte Seite stößt seiner
zen Höhe nach ein wagerechter, oben offener Canal *b*, ebenfalls von Kupfer,
mit seinem anderen Ende in den oberen Theil eines ovalen Holzfasses *c* mün-
; eine verschiebbare, mit zwei Oeffnungen zur Aufnahme zweier Glasröhren
sehene Scheidewand *d* theilt den Canal in zwei Hälften. In dem Kesselchen
t ein anderes Gefäß von verzinntem Kupfer *e*, welches ungefähr die Gestalt
es Trichters mit horizontaler Röhre hat und mit einem Metallhahn *f* versehen ist.
f die vordere, erweiterte Mündung des Hahnes wird eine Kupferplatte dicht-
ießend aufgeschraubt, die mit zwei Löchern versehen ist, auf denen zwei kupferne,
a 2 Zoll lange, nach vorn sich zu 1 Zoll Durchmesser erweiternde Röhren auf-
n (*g*); letztere dienen zur Aufnahme und Befestigung zweier fußlanger Glas-
ren *h*, an welchen man einen kleinen wulstigen Rand umgebogen hat, der ver-
dert, daß sie aus dem Korke, mittelst welches sie in die Kupferröhren einge-
t und mit denselben eingekittet sind, herausgezogen werden können. Das mit
sser gefüllte Holzfaß dient zur Aufnahme der fertigen Phosphorstangen,

und ist um das Gelbwerden letzterer zu vermeiden, mit einem Deckel vor dem Lichte geschützt.

Ehe dieser Apparat in Gebrauch genommen wird, füllt man beide Kessel mit Wasser und legt in den oberen *e* den zu schmelzenden Phosphor; sobald der Inhalt des unteren siedet und der des oberen heiß, der Phosphor geschmolzen ist, wird der Hahn geöffnet und sobald ein Theil Phosphor aus der Glasröhre geflossen ist, schnell geschlossen. Es versteht sich, daß das Faß ebenfalls bis über

Fig. 17.



die Glasröhren, welche etwa $1/2$ Fuß weit horizontal in dasselbe einragen, mit Wasser gefüllt ist. Man schneidet den an den Glasrohrenden breit geflossenen Phosphor mittelst eines an der äußeren Rundung geschliffenen, sichelförmigen Messers ab und zieht mittelst eines spiralförmig gewundenen Drahtes, von der Stärke des halben Röhrendurchmessers, vorsichtig den Phosphor aus dem Rohre, nachdem vorher der Hahn wieder geöffnet worden ist, schneidet die gezogenen Stangen ab, sobald sie bis an das Ende des Brettes *i* gelangt sind, welches als Unterlage und Verlängerung des Canales von gleicher Breite desselben, das Holzfaß seiner Länge nach überdeckt, und zieht nun langsam die aus den Glasröhren hervorstehenden Phosphorstangen nach. Ist das Wasser in den Kesseln zu heiß, so hat der austretende Phosphor während des Durchganges durch die Glasröhren nicht Zeit genug zum Erstarren und fließt dann, sobald er aus den Röhren kommt,

ist das Wasser in den Kesseln nicht heiß genug, oder das des Fasses sehr
dann reißen die Phosphorstangen und mit ihnen meistentheils die Glas-
, wo dann durch das Nachbohren in die Röhren, oder das Wechseln der-
viel Zeit verloren geht. Zur größeren Sicherheit mündet über den Glas-
der Hahn eines seitlich stehenden Wasserreservoirs aus, welches zur Abküh-
der Glasröhren wie zur Regelung der Temperatur in den Gefäßen über-
bestimmt ist. Zur Entfernung des aus diesem Reservoir in das Faß strö-
n Wassers und zur Einhaltung eines stets gleichen Niveaus in letzterem ist
Höhe der Glasröhren ein Abflußrohr angebracht. Der Arbeiter verrichtet
iehen des Phosphors sitzend zwischen dem Wassergefäß und dem Ofengemäuer,
ß er den Canal in Brusthöhe vor sich hat. Seubert giebt an, daß ein
er Arbeiter in einer Viertelstunde 15 bis 20 Pfund Phosphor in Stangen-
umwandeln könne, ein Resultat, welches ich bei noch so geübten und auf-
samen Arbeitern niemals erreicht fand; denn bei sehr günstigen Temperatur-
ltnissen, die einzuhalten eine Hauptaufgabe des Arbeiters ist, konnten nicht
als 50 kg Phosphor in 6 Stunden, circa 4,5 Pfund pr. Viertelstunde, ge-
t werden, und da, wo durch Zerspringen von Röhren durch schnelles Erhitzen
Erkalten des Wassers in den Kesseln oder in den Röhren Störungen ein-
en, erreichte das Gewicht der Phosphorstangen oft kaum die Hälfte der obigen
abe. Abgesehen davon, daß neben dem Zeitverlust durch häufiges Zerspringen
Glasröhren zumal im Winter für den Fabrikanten ein nicht geringer Schaden
Material und Arbeitslohn erwächst, so geht mit der Zertrümmerung des Glases
hnlich eine Entzündung des Phosphors Hand in Hand, welche, da der Arbei-
während des Ziehens mit dem Gesicht den Glasröhren nicht allzufern ist, für
ren von großem Nachtheil sein kann. Diese Uebelstände, vor Allem die den
artungen nicht entsprechenden Resultate im Gebrauche dieses Apparates, reich-
hin, an seine Stelle das ältere Verfahren wieder zur Hand zu nehmen, für
n Verbesserung resp. praktische Durchführung folgender Vorschlag nicht unbe-
ichtigt bleiben möge:

Da jede Phosphorfabrik über fließendes Wasser in reichlichem Maße verfügen
, so liegt nichts näher, als die vorhandene Wasserkraft als aspirirenden
or bei der Formung des Phosphors zu verwenden. Weil nämlich eine Wasser-
von 1,90 m einer Säule flüssigen Phosphors von 1 m Höhe das Gleich-
ht hält, so genügt es, einen Wasserstrom durch ein Rohr *a* (Fig. 18 a. f. S.)
dem 3 bis 4 m langen Abflußbleirohre *b* zu leiten, welches bei 8 bis 10 mm
r Weite dazu dient, aus dem in eine Spitze ausgezogenen Glasrohr *c*, *d*, *d*,
den Wasserstrom die Luft wegzusaugen, und dadurch auch in den Gummi-
ch *e*, welcher mit denjenigen Glasröhren verbunden wird, die in dem zu
enden schmelzenden Phosphor tauchen, einen luftverdünnten Raum herzustellen,
er andererseits das Aufsteigen des Phosphors in dem an *e* gefügten Glasrohre
laßt. Das Manometer *f* dient als Controlvorrichtung für die Dichtheit des
rates. Während die Regelung des Wasserzuflusses durch einen bei b_1 ange-
ten Quetschhahn bewerkstelligt wird, ist ein gleicher an dem Gummirohr *e*
nden, durch welchen die Aspiration des geschmolzenen Phosphors nach den
fügten Glasröhren geregelt werden kann. Letztere sind dann mit einem

Messinganſatz verſehen, in welchen ein Hahn eingelaſſen iſt, der zur Abſchließung des Glasrohres nach erfolgter Aſpiration Verwendung findet. Während nun der Arbeiter die Füllung der ungefähr 1 m langen, ſchwach coniſchen Glasröhren, deren eine größere Anzahl vorhanden ſein muß, beſorgt, iſt ein Kind damit beſchäftigt, die bereits gefüllten Röhren in kaltes Waſſer zu legen und den erſtarrten Phosphor unter Waſſer aus denſelben herauszuſtoßen, um die entleerten Röhren dem Arbeiter von Neuem zur Füllung zurückzugeben. Durch dieſe Theilung der Arbeit iſt eine bedeutendere Leiſtung geſichert und die Gefahr der Selbſtentzündung des Phosphors, wie die Unbequemlichkeiten, welche mit einer Auffangung des ſchmelzenden Phosphors durch den Arbeiter ſelbſt verbunden ſind, völlig beſeitigt. Ob und inwieweit die Stangenform des Phosphors dem Fabrikanten oder dem Conſumenten bequem erſcheint, darüber gehen zur Zeit die Anſichten noch aus einander. Jedenfalls bedingt aber die erſtere einen bedeutenden Ballaſt an Waſſer, der die Frachtſpeſen erhöht und in dem Maße beſeitigt wird, in welchem unter dichterer, compacterer Form der Phosphor zur Verſendung gelangt. Große Blöcke, welche die Verpackungsgefäße faſt ganz ausfüllen, ſind wegen ihrer unbequemen Handhabung und ſchwierigen gefahrvollen Zerkleinerung zu verwerfen. Es iſt deshalb von Albright & Wilſon der Vorſchlag gemacht worden, den Phosphor in Scheiben von 2 bis 3 cm Stärke zu gießen, welche an einzelnen Stellen ihres Durchmeſſers ſo dünn ſind, daß ſie ſich mit Leichtigkeit in mehrere Stücke zerbrechen laſſen, aber durch Uebereinanderſchichtung Cylinder von beliebiger Höhe liefern, welche die Ausfüllung der Verſandtgefäße ohne großen Waſſerverbrauch ſichern.



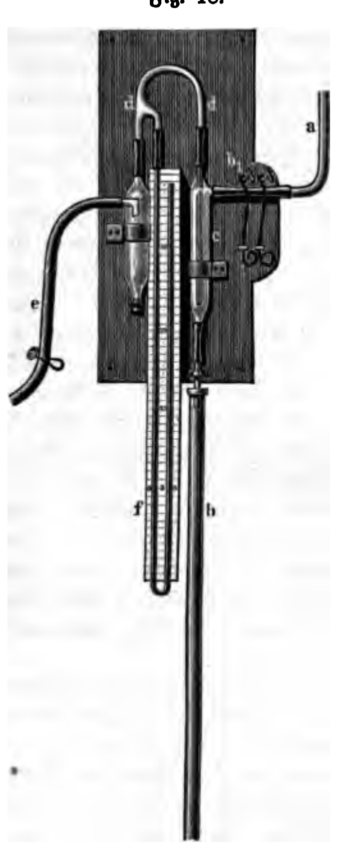


Fig. 18.

Die Aufbewahrung des in Stangen oder Scheiben geformten Phosphors geſchieht in einer mit Eiſenblech waſſerdicht ausgeſchlagenen, verſchließbaren Kiſte, welche bei 80 cm Länge, 70 cm Höhe und Tiefe ungefähr 300 kg Phosphor mit einer mehrere Centimeter hohen Schicht Waſſer zu faſſen vermag.

Die Verpackung und Verſendung des Phosphors erfolgt in verlötheten Büchſen von verzinntem Eiſenblech (Weißblech) oder in Fäſſern von Hartholz. Erſtere, von 0,5 m Höhe und 0,1 m Durchmeſſer, faſſen circa 5 kg Phosphor in Stangen, 6 kg in runden Scheiben von gleichem Durchmeſſer.

Im Winter wird zur Ausfüllung derselben statt reinen Wassers eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser, oder ein Gemisch von 40 Proc. reinen Glycerins (80° Tralles) von 1,26 specif. Gewicht (30° Beaumé) mit 60 Proc. Wasser verwendet.

Es versteht sich von selbst, daß bei der Verpackung des Phosphors in gelötheten Blechbüchsen auf den vollkommensten Verschluß die größte Sorgfalt zu verwenden ist. Die Prüfung derselben auf ihre Dichtheit geschieht am besten in der Weise, daß man die Blechgefäße, nachdem sie verlöthet und vollkommen abgetrocknet sind, mit der gelötheten Fläche nach unten auf weißes Löschpapier stellt und beobachtet, ob nach längerer Zeit ein feuchter Fleck auf dem Papier wahrzunehmen ist; gleichzeitig kann man dadurch, daß man die Büchse sammt dem darunter liegenden Bogen Papier umkehrt, die noch offene Stelle leicht auffinden, und, indem man die feuchte Stelle des Papieres durchsticht, markiren.

Da aber die Vernachlässigung dieser und ähnlicher Vorsichtsmaßregeln schon häufig Veranlassung zu Unglücksfällen gewesen ist, und als Grund benutzt wurde, den Versandt des Phosphors in Blechbüchsen zu verbieten, so ist jedenfalls die Verpackung des Phosphors in gut gearbeiteten Buchenholzfässern darum die sicherste, weil mit dem Aufquellen derselben durch das eingeschlossene Wasser ein dichter Verschluß von selbst garantirt ist.

Solche Fässer, welche bei 70 cm Höhe, 40 cm oberem und unterem Durchmesser mit 20 bis 25 Reifen dicht umschlossen sind, fassen circa 50 kg Phosphor. In dem oberen Theile dieser Fässer befindet sich eine circa 15 cm lange und 10 cm breite, halbrunde Oeffnung, welche mittelst eines Deckels, der nach innen mit einem vorspringenden Rande versehen, durch eiserne Schraube und Mutter verschlossen werden kann. Die Zwischenfugen werden mit einem guten Oelkitt verstrichen und die Fässer dann nach ihrer Füllung in der oben beschriebenen Weise auf ihren festen Verschluß geprüft.

Ausbeute.

Bei genauer Einhaltung der angegebenen Gewichtsverhältnisse der Betriebsmaterialien sind die zu erwartenden Resultate in der Phosphorfabrikation von der Theorie nur wenig entfernt, doch wirken Einflüsse, wie z. B. strenge Winterkälte, feuchte Brennmaterialien, schlechter Ofenzug, oft so störend auf die vollkommene Zersetzung des Kalkphosphates, daß die erlangte Ausbeute mit der zu erwartenden um mehrere Procente differirt. Eine Masse, d. h. das trockne Gemisch von Kohle und saurem, phosphorsaurem Kalk, im Gewicht von 117 kg, lieferte in den Monaten Februar und März oft nur 10,7 kg reinen Phosphor, während in der wärmeren Jahreszeit 15 kg erhalten wurden.

Im Allgemeinen resultiren aus 100 kg Knochenmehl 8 bis 9 kg (statt 11 kg nach der Theorie) reiner Phosphor. Ein Drittheil des Phosphors bleibt in den an sich wenig werthvollen Retortenrückständen.

Letztere erscheinen als schwarzes Pulver, mit dichtgesintertem, auf dem Bruche weißem Korn, welches sich durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure theil-

weise in ein Gemisch von Gips und saurem, phosphorsaurem Kalk umsetzt und in dieser Eigenschaft zur Darstellung von Superphosphat als Düngemittel Verwendung finden kann.

Neben dem Verlust des Knochenleimes, der durch das Brennen zerstört wird, tritt als ein nicht geringer Kostenpunkt der Aufwand an Schwefelsäure auf: Während einer Campagne von sechs Monaten, in welcher 220 Ofenoperationen ausgeführt wurden, betrug der Aufwand an Schwefelsäure (zu 60° B.) 48644,5 kg, für welche von der Fabrik 7303 ℳ. entrichtet wurden, die Ausbeute an Phosphor in derselben Zeit betrug 3900 kg, an Werth 20865 ℳ. so daß also mehr als der dritte Theil des Productes den Aufwand an Schwefelsäure allein aufwog. Obgleich sich nun nicht leugnen läßt, daß durch den Verbrauch von Kammersäure, d. h. der Schwefelsäure, wie sie direct aus den Bleikammern erhalten wird, eine Ersparniß erreicht werden könnte, so läßt sich doch dabei die Frage wegen des durch den Transport der Schwefelsäure erwachsenden Frachtaufwandes nur zu Gunsten einer möglichst starken Säure beantworten, deren Verdünnung dann dem Phosphorfabrikanten anheimfällt. Schlägt man zu dem obigen Aufwande an Schwefelsäure noch den an Holz, Arbeitslohn und Retorten (deren zu jeder Operation 34 bis 36 verbraucht werden), so kann für den Fabrikanten ein nur geringer Nutzen erwachsen. Es ergiebt sich dies aus folgender Calculation.

Während sechsmonatlichen Betriebes wurden bei 220 Ofenoperationen consumirt:

		ℳ	₰
88444,5 kg Knochen (50 kg mit Brennkosten 2 ℳ. 55 ₰)	=	4070 ℳ.	77 ₰
48644,5 kg Schwefelsäure (50 kg 7 ℳ. 80 ₰)	=	7604 „	54 „
430 Klafter Holz (à 6 ℳ. 86 ₰)	=	2263 „	80 „
7700 Retorten (à 23 ₰)	=	1771 „	— „
400 Vorlagen (à 34 ₰)	=	149 „	60 „
8800 kg Holzkohle (50 kg 1 ℳ. 61 ₰)	=	283 „	36 „
Arbeitslohn (pr. Operation 5 ℳ. 10 ₰)	=	1122 „	— „
Verpackungskosten des Phosphors	=	471 „	43 „
Abnutzung der Apparate (pr. Operation 4 ℳ.)	=	880 „	— „
Summa		18616 ℳ.	50 ₰
Phosphor wurde producirt an Werth:		20864 „	50 „
Mithin verbleiben dem Fabrikanten		2248 ℳ.	— ₰

wovon er gleichzeitig die auf Lager befindlichen Vorräthe verinteressiren muß.

In der Phosphorfabrik des Herrn Charles Violet in Paris wurden zur Zersetzung von 900 kg Knochenmehl, welches aus 1758 kg frischer Knochen erhalten worden war, 950 kg Schwefelsäure von 66° B. (50 kg = 7 ℳ. 44 ₰) verwendet und daraus 870 kg Lauge von 75° B. erhalten, welche mit 250 kg Holzkohlenpulver vermischt und eingedampft 780 kg Masse lieferte. Letztere wurde in 75 Retorten vertheilt, zu deren völliger Ausfeuerung 70,000 kg Kohlen und 600 kg Holz erforderlich waren. Als Product resultirten 105 kg roher Phosphor, nach dessen Reinigung 100 kg gezogener Phosphor. Während demnach, der vorhergehenden Calculation zufolge, 100 kg frischer Knochen 4,4 kg reinen Phosphor

lieferten, werden in letzterer Fabrik 5,7 kg gewonnen, welche Mehrausbeute wohl nicht zum geringsten Theil der besseren Reinigungsmethode des rohen Phosphors (s. Seite 32) zugeschrieben werden muß.

Es liegt auf der Hand, daß ein Verfahren, welches neben der Phosphorproduction gleichzeitig die Gewinnung des Knochenleims gestattet, doppelten Werth bieten muß, wenn durch dasselbe zugleich die Gewinnung des Phosphors aus der Knochensubstanz ermöglicht wird, ohne den Kostenaufwand um ein Bedeutendes zu erhöhen. Die vortheilhafte Darstellung eines guten Leimes macht die Phosphorproduction dann bezahlt, und letztere fällt dem Fabrikanten als Reingewinn zu.

Die Fabrikation des Knochenleims durch Extraction der Knochen mit Säure oder Wasserdampf hatte bis jetzt für die Phosphorfabrikation keinen Werth; denn geschah die Behandlung der Knochen mit Salzsäure, so mußte die erhaltene Kalklösung mittelst Kalkmilch gefällt werden, und der dadurch erhaltene Niederschlag war dann, wie bereits oben erwähnt, so reich an Aetzkalk, daß der Aufwand an Schwefelsäure zur Zersetzung des Niederschlages dem Fabrikanten zu theuer zu stehen kam; die Extraction der Leimsubstanz mittelst Dampfdruck war bisher Sache der Leimfabrikanten, welche die unorganischen Rückstände den Feldern anheimfallen ließen oder an Zuckerfabriken verwertheten; gleichzeitig ist die Ausbeute an Leim nur halb so groß, als der wirkliche Gehalt der Knochen an organischen Bestandtheilen beträgt, und es bleibt daher der praktische Werth der Darcet'schen Methode noch immer in Frage gestellt.

Unter diesen Verhältnissen glaubte ich durch den

Vorschlag einer verbesserten Phosphorgewinnungsmethode unter gleichzeitiger Darstellung des Knochenleimes

der Fabrikation eine Richtung zu geben, in deren Verfolgung sich die Producenten jedenfalls nur Vortheil versprechen dürfen.

Es beruht dieses Verfahren auf der Löslichkeit des phosphorsauren Kalks in Salzsäure und dessen Abscheidung als saurer phosphorsaurer Kalk durch Verdampfung dieser Lösung in irdenen Gefäßen. Der Berechnung nach erfordern 156 Gewichtstheile phosphorsaurer Kalk 72,92 Gewichtstheile wasserfreie Salzsäure, woraus 110,92 Gewichtstheile Chlorcalcium, 100 Gewichtstheile saurer phosphorsaurer Kalk und 18 Gewichtstheile Wasser entstehen. Ferner werden durch das Glühen eines Gemisches von 100 Gewichtstheilen sauren phosphorsauren Kalk und 20 Gewichtstheilen Kohle in Retorten 21,3 Gewichtstheile Phosphor, 52 Gewichtstheile neutraler phosphorsaurer Kalk und 46,7 Gewichtstheile Kohlenoxydgas erzeugt. Wird nun das als Rückstand bleibende Gemisch von neutralem phosphorsaurem Kalk und Kohle eingeäschert und wiederum mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich nach dem Eindampfen dieser Lösung von Neuem saures Kalkphosphat ab, und so fort, bis, wollte man diesen Proceß mit derselben Menge fortsetzen, schließlich eine unmeßbar kleine Quantität phosphorsaurer Kalk im Rückstand bleiben muß. Diesen Ideengang in die Praxis überzuführen, ist die in diesem

Verfahren zu lösende Aufgabe, und es geht aus den bis jetzt damit angestellten Versuchen hervor, daß es auf diese Weise möglich ist, den Knochen alle Antheile an Phosphor zu entziehen, sobald 1. die Salzsäure eine von Schwefelsäure möglichst freie, 2. die verdampfte Lösung eine hinreichend concentrirte, 3. die erhaltene Krystallmasse von saurem phosphorsaurem Kalk eine möglichst reine ist. Bei der Anwendung frischer Knochen resultirt aus dieser Verfahrungsweise der Vortheil, daß die völlig gereinigte rückständige Knorpelsubstanz bei Anwendung einer verdünnten Salzsäure einen vorzüglichen Leim liefert; soll jedoch auf die Leimgewinnung verzichtet werden, so geht, bei allerdings größerer Zeitersparniß, dem Fabrikanten ein sehr werthvolles Nebenproduct verloren.

Es zerfällt die Gewinnung des Phosphors und Leims in 1. die Reinigung, Zerkleinerung und Extraction der Knochen; 2. die Verdampfung und Krystallisation der Knochenlauge, das Auspressen des sauren Kalkphosphats und dessen Vermischung mit Kohle; 3. die Destillation und Reinigung des Phosphors und 4. die Leimerzeugung.

I. Die Reinigung, Zerkleinerung und Extraction der Knochen.

Die in die Phosphorfabrik gelieferten Knochen werden in großen, luftigen Localen aufgespeichert und vor ihrer Verarbeitung einer mechanischen Reinigung dadurch unterworfen, daß man bedeckte Holzkörbe oder Netze von Strohgeflecht mit denselben anfüllt und einige Zeit in fließendes Wasser hängt; es werden dadurch sowohl Staub als die anhängenden Blutüberreste davon entfernt und gleichzeitig findet schon eine wenn auch geringe Erweichung der Sehnen und anderer Gefäßtheile statt. Die aus dem Wasser gezogenen Knochen werden nun entweder in den Körben aufgehängt, um das noch anhängende Wasser ablaufen zu lassen, oder auf eine rein gefegte Tenne, mit etwas geneigter Fläche, geschüttet und ausgebreitet, bis das anhängende Wasser möglichst entfernt ist. Sobald dies geschehen, bringt man die Knochen auf ein Walz- oder Stampfwerk, welches dieselben zu etwa wallnußgroßen Stücken zerkleinert. Am meisten diesem Zwecke entsprechend wirken zwei horizontal neben einander liegende Walzen, deren Oberfläche der Länge nach mit 1,5 cm tiefen Furchen versehen ist, so daß die dadurch entstehenden Erhöhungen nach oben keilförmig zugeschärft erscheinen. Es wirken dann dieselben, indem sich die Walzen in entgegengesetzter Richtung bewegen, gleichzeitig zerdrückend und schneidend. Unter den Walzen befindet sich ein eisernes Gefäß mit geneigtem Boden, welches die zerkleinerten Knochen aufnimmt und die aus denselben fließende Marksubstanz durch eine am Boden angebrachte, mehr breite als hohe Oeffnung abfließen läßt. Zur möglichst vollständigen Entfernung der anhängenden Fetttheile werden die zerkleinerten Knochen in Körben in einen Bottich, mit Wasser von 50° bis 60° C. gefüllt, eingehängt, auf dessen Oberfläche sich dann alles Fett abscheidet, welches durch Schöpfgefäße abgehoben, erstarren gelassen und als Maschinenschmiere verwendet wird. Nach dieser letzten Reinigung

bringt man die Körbe sammt Inhalt, nachdem dieselben durch Abtropfen möglichst vom Wasser befreit sind, in hölzerne Standgefäße, welche so hoch sind, daß die Körbe bis zur Hälfte der Höhe in dieselben einragen, hängt letztere an quer über die Ständer gelegte Stäbe oder an über den Ständern angebrachte Querbalken und setzt die Knochen nun der Einwirkung einer mittelst Wasser auf 7° B. (1,05 specif. Gew.) gebrachten Salzsäure aus. Es wird die Mischung dieser Säure in den Gefäßen vor dem Einhängen der Knochenkörbe vorgenommen und letztere nur so lange mit dieser Flüssigkeit in Berührung gelassen, bis die obere Knochenschicht biegsam und schwach durchscheinend geworden ist, ein Zeichen der hinreichend vorgeschrittenen Extraction des Kalkes.

Ist das Gewichtsverhältniß der Knochen zu dem der Säure richtig eingehalten (man rechnet gewöhnlich auf 1 Theil frischer Knochen 4 Theile Salzsäure von 7° B.), so ist die Einwirkung nach 6 bis 7 Tagen beendigt; gewöhnlich jedoch findet die Extraction in concentrirter Säure nicht vollständig statt, wie es überhaupt rathsam erscheint, die Knochen nur so lange mit letzterer in Berührung zu lassen, bis sie anfangen zu erweichen und biegsam zu werden; man zieht dann die Körbe aus den Ständern und senkt sie in solche, welche bis etwas über die Hälfte ihrer Höhe mit Säure von 3° B. angefüllt sind; hier geht die Extraction völlig vor sich, während die vorhergehende Flüssigkeit, welche nun eine Lösung von saurem phosphorsaurem Kalk und Chlorcalcium ist und am Aräometer 16° B. (1,12 specif. Gewicht) zeigt, auf die Abdampfpfannen gebracht wird.

In der zweiten verdünnten Salzsäure verweilen die Knochen bis zu ihrer völligen Erweichung und werden dann, sobald dieser Punkt eingetreten ist, welchen man daran erkennt, daß die Knochen, ohne zu brechen, sich leicht nach allen Richtungen biegen, an allen Stellen drücken lassen, und ein durchscheinendes Ansehen besitzen, herausgezogen, abtropfen gelassen und wiederum einige Zeit, etwa 1/4 Stunde, einem Strome frischen Wassers ausgesetzt, hierauf in ein Gefäß mit Kalkwasser eingetaucht und nochmals gewaschen. Das Kalkwasser wird erhalten, indem man in einen großen Bottich frisch gelöschten, fetten Kalk bringt, denselben mit seiner 200fachen Gewichtsmenge Wasser übergießt, gehörig mittelst eines hölzernen Spatels umrührt und dann einige Stunden, sorgfältig bedeckt, stehen läßt; es scheidet sich der ungelöste Kalk am Boden ab und die überstehende wasserhelle Flüssigkeit wird mittelst bleierner Heber in das Gefäß abgezogen, in welches die in den Körben befindlichen Knochen eingesenkt werden sollen. Nach dieser letzten Behandlung sind die Knochen zur Leimbereitung genügend rein und liefern unter Beobachtung der später zu besprechenden Verhältnisse einen sehr reinen und hellen Knochenleim. Die verdünnte Salzsäure, welche auf 3° B. gebracht, zur zweiten Behandlung der Knochen diente, wird, da sie gewöhnlich nur wenig Kalk aus den Knochen aufgenommen hat, mit der gleichen Menge der vorher angewendeten starken Salzsäure vermischt und zur Extraction frischer Knochen wieder verwendet. Die Anzahl der Gefäße, in welchen die Behandlung der Knochen vorgenommen wird, richtet sich nach der Anzahl der vorhandenen Phosphoröfen; jeder Phosphorofen erfordert, da die Behandlung mit stärkerer Säure sieben Tage währt, eine gleiche Anzahl hölzerner Bottiche, welche zur Aufnahme der stärkeren Säure, vier solcher Gefäße, welche zur Füllung mit schwächerer Säure, und zwei

Bottiche, die zur Darstellung des Kalkwassers bestimmt sind. Es findet auf diese Weise täglich die Füllung und Ausleerung eines Bottichs statt, dessen Größe durch die Zahl der Retorten, welche täglich gefüllt werden, bestimmt ist. Ein Phosphorofen, wie Fig. 10 vorstellt, bedarf täglich das Kalksalz aus 300 kg frischer Knochen, zu deren Extraction also ein Gefäß beansprucht wird, welches durch 1200 kg Salzsäure von 7° B. zu 3/4 seines Raumes gefüllt wird und in runder Zahl 15 hl Wasser faßt.

II. Verdampfung und Krystallisation der Knochenlauge, das Auspressen des sauren Kalkphosphats und dessen Mischung mit Kohle.

Die größten Schwierigkeiten in der völligen Durchführung meiner Methode liegen in der Ausführbarkeit der in diesem Abschnitt zu besprechenden Manipulationen. Es fehlen bis jetzt über die Wahl der Abdampfgefäße für salzsäurehaltige Flüssigkeiten alle praktischen Erfahrungen, weil alle technisch-chemischen Operationen von der Verdampfung derselben abstehen. Unter den unedlen Metallen ist das Kupfer das einzige, welches dem Einfluß der Salzsäure auf längere Zeit widersteht — Blei wird von derselben mit großer Heftigkeit angegriffen —, doch wirkt die gleichzeitig auftretende freie Phosphorsäure, wie schon oben erwähnt wurde, sehr stark auflösend auf das Kupfer. Unter diesen Umständen bleiben Gefäße aus glasirtem Steingut oder scharf gebrannte Thongefäße die einzigen, welche der Einwirkung dieser Säure am sichersten widerstehen und zu welchen ich daher meine Zuflucht nehmen mußte. Ueber die Brauchbarkeit derselben entnehme ich einem Schreiben des Herrn Fikentscher in Zwickau folgendes Urtheil:

„Die Abdampfvorrichtung, welche Sie für salzsäurehaltige Flüssigkeit beabsichtigen, ist ganz wohl ausführbar, wenn das Steingut hart gebrannt ist und wenn Sie auf einen beträchtlichen Aufwand an Brennmaterial gefaßt sind. Derselbe kann sich allerdings mindern, wenn Sie die vom Heizgewölbe abziehende Wärme noch weiter benutzen können, würde sich aber sicher auf das Drei- bis Vierfache von dem belaufen, welcher bei einer gewöhnlichen Abdampfpfanne erfordert wird, falls Sie die Hitze nicht weiter benutzen. Sollte das Steingut nicht gar zu empfindlich gegen Temperaturwechsel sein, so würde es sich ohne Zweifel günstiger gestalten, wenn Sie die Flamme, nachdem sie über das Heizgewölbe weggezogen, noch unter die Pfannen gehen ließen. Zum Schutz derselben könnten solche auf Ziegelplatten in Lehm gesetzt sein, wodurch die Uebertragung der Wärme allmälig und, wie ich aus Erfahrung weiß, mit großer Sicherheit geschähe."

Der hiernach auftretenden größten Schwierigkeit in der Anwendung thönerner Abdampfgefäße, dem Aufwand an Brennmaterial, bin ich dadurch entgegengetreten, daß ich auch hier die vom Phosphorofen abgehende Hitze den Abdampfgefäßen zu Gute gehen lasse und zwar mit der Abänderung, daß der vom Phosphorofen kommende Zug zuerst in ein über die Abdampfpfannen gespanntes Gewölbe tritt, wodurch die verdampfenden Flüssigkeiten von oben erhitzt und durch den Luftzug die entweichenden Dämpfe sogleich weiter geführt werden.

Aus Fig. 11 und 12 ersieht man, wie die Verlängerung des Zuges über zur Aufnahme der Flugasche bestimmten Raum *h* in *g* mündet und die Hitze die Pfannen hinweg und unter dieselben führt, zuletzt in den Schornstein mündet. Es sind in der Zeichnung drei Abdampfpfannen dargestellt, deren jede m lang, 0,3 m hoch und 1,0 m breit ist, und welche zur Verdampfung aller den täglichen Bedarf eines Phosphorofens erforderlichen Lauge genügen; da jedoch rathsam erscheint, immer für einen Vorrath krystallisationsfähiger Flüssig- zu sorgen, so ist die Aufstellung von wenigstens vier Abdampfpfannen hinter m Ofen zu empfehlen. Das dazu bestimmte Material muß, wie Herr entscher räth, ein hartgebranntes Steingut sein, doch zweifle ich nicht, daß r gut gebrannte Thon sich zu diesem Zwecke eignet, sofern nur die Glasur Gefäße von der Art ist, daß durch längere Einwirkung der sauren Flüssigkeiten e Auflösung derselben nicht zu befürchten steht. Es liegt auf der Hand, die Anfertigung dieser Pfannen wie der später zu besprechenden Retorten dem Vorhandensein eines Thones basirt, der im gebrannten Zustande einer en Temperatur und einem öfteren Wechsel derselben zu widerstehen vermag. mehr die Zusammensetzung desselben sich dem Kaolin nähert, je geringer Kalkgehalt ist, desto vorzüglicher eignet sich derselbe zur Anfertigung dieser äße, und es unterliegt keinem Zweifel, daß bei den bedeutenden Fortschritten, che in neuester Zeit die Fabrikation der Thongefäße zu Gunsten der Industrie macht hat, die Erzeugung thönerner Abdampfgefäße von obigen Dimensionen ne größeren Aufwand, als den Ankauf metallener Pfannen und Retorten zu wirklichen ist. Was die Fabrikation der Pfannen insbesondere betrifft, so ist ben der gleichmäßigen Dichtigkeit der ganzen Masse eine durch alle Theile, Boden nd Wände, gleiche Stärke Haupterforderniß. Die innere Glasur muß ein schwer hmelzbares Silicat, eine Hohofenschlacke sein, deren Ausdehnungscoëfficient in erschiedenen Temperaturgraden mit dem des gebrannten Thones möglichst gleich t, um ein Springen der Glasur und ein Undichtwerden des Geschirres zu ver- eiden. Die Erfahrung ist hier die einzige und sicherste Lehrerin, und der Rath nes in den verschiedenen Zweigen der Töpferei erfahrenen Praktikers kann über e Wahl des Materials den sichersten Aufschluß geben. Die Aufstellung der fannen geschieht hinter den Phosphoröfen so, daß der obere Pfannenrand ,14 m über den Boden des Canals *c* (Fig. 11) zu stehen kommt. Die efäße stehen auf einem 0,25 m hohen Gemäuer von Backsteinen, dessen innerer aum mit Zungen *i* (Fig. 8) durchzogen ist, welche die aus dem oberen Ge- lbe nach unten tretende Wärme unter den Pfannen hin und nach dem Schorn- in leiten. Diese Zungen sind aufrechtstehende Backsteine, welche den Pfannen d deren Unterlage als Stütze dienen. Bevor die Abdampfgefäße auf dieselben fetzt werden, überdeckt man sie mit Eisenplatten, welche mit einer 3 cm dicken, tten Lehmschicht überzogen werden. In diesen Lehmteig werden die Pfannen fetzt und mit Backsteinen rings ummauert, so daß die äußeren Wände vor der recten Einwirkung der Stichflamme geschützt sind. Das sie umgebende Seiten- mäuer ist so errichtet, daß es ohne große Schwierigkeiten leicht zu öffnen ist, m, bei einem Schadhaftwerden einer Pfanne, dieselbe herausnehmen zu können, ne das darüber gespannte Gewölbe zu zerstören. Zu diesem Zwecke sind an

jeder Ecke des Gemäuers und zwischen den einzelnen Pfannen Unterlagen von Eisen oder festem Stein angebracht, auf welche eiserne Schienen von der Breite und Länge des Gemäuers gelegt sind; sie dienen als Stützen des über die Abdampfpfannen gespannten Gewölbes und liegen etwa 2 cm über dem oberen Pfannenrande, so daß die Abdampfpfannen bequem unter ihnen hinweggezogen werden können. Das über den Pfannen errichtete Zuggemäuer (Fig. 11) ist aus Backsteinen gewölbt und mit Seitenöffnungen versehen, welche durch Eisenklappen, die im Innern mit Lehm beschlagen sind, geschlossen und bei dem Füllen oder Entleeren der Pfannen nach oben geöffnet werden. Es ist nun bei dem Gebrauche dieser Pfannen darauf Rücksicht zu nehmen, daß dieselben nie völlig entleert, sondern immer möglichst gefüllt gehalten werden, damit die aus dem Phosphorofen über sie streichende Hitze nicht zu stark auf die Seitenwände einwirke; wird aber diese Vorsichtsmaßregel gehandhabt, so ist leicht ersichtlich, daß ein Zerreißen der Gefäße nur selten und vielleicht nie zu befürchten steht. Um das Füllen und Umfüllen der Pfannen zu erleichtern, glaube ich eine Einrichtung in Vorschlag bringen zu dürfen, wie solche im Kleinen bereits zum Auswaschen von Niederschlägen in chemischen Laboratorien gehandhabt wird. Nachdem nämlich der Inhalt der Gefäße durch Bleiheber so verbunden ist, daß sich die verdampfenden Flüssigkeiten durch Ueberströmen aus den gefüllten Pfannen immer wieder ersetzen (Fig. 11), wird an der letzten Pfanne ein Faß aufgestellt, welches mit dem Spundloch nach oben, mit der vorderen Seite nach der Pfanne gekehrt liegt. Es ist in letztere ein Hahn eingefügt, der mit einem Thonrohr in Verbindung steht, welches so gebogen ist, daß es nahe bis auf den Boden der Abdampfpfanne reicht. In das Spundloch sind zwei Bleiröhren fest eingekittet; das eine biegt sich nach der Pfanne zu und endigt in ein Thonrohr, welches durch das Gewölbe 3 cm in die Pfanne reicht, das zweite Bleirohr ist zum Füllen des Fasses mit den Ständern in Verbindung gesetzt und durch einen Hahn, am besten von Thonmasse, leicht zu schließen. Sobald das Faß mit Knochenlauge gefüllt ist, schließt man den oberen Hahn und öffnet den unteren; es füllt sich dadurch die Pfanne bis 3 cm unter den Pfannenrand, wo die Oeffnung des aus dem Spunde kommenden Rohres durch die Flüssigkeit geschlossen und ein Ausströmen durch das Hahnrohr so lange gehindert wird, bis die Flüssigkeit wieder unter die Oeffnung der oberen Röhre gesunken ist, und durch Einströmen von Luft das Ausströmen neuer Mengen Lauge gestattet wird. Beim Füllen des Fasses schließt man den unteren Hahn und öffnet ihn wieder, sobald der obere geschlossen ist. Es unterliegt keinem Zweifel, daß noch einfachere Dichtungen, als die durch Hähne, angebracht werden können, und oft vertritt ein gut gearbeiteter Lehmpfropfen die Stelle eines leicht zerstörbaren Ventiles am sichersten. Die einzelnen Theile werden durch einen guten Oelkitt, aus gleichen Theilen Aetzkalk, Pfeifenthon und Leinöl gemischt, geschlossen. Statt der schwieriger darstellbaren Hähne von Thonmasse sind auch Holzhähne anwendbar, nur lassen sie ein schnelleres Unbrauchbarwerden befürchten.

Sind so die Pfannen gefüllt und werden sie durch die besprochene Vorrichtung auf einem gleichen Niveau erhalten, so schreitet die Concentration der Lauge schnell vor sich, und zwar wird die der Wärmequelle zunächststehende vordere

re die concentrirteste Lauge enthalten und von ihr aus die Entleerung be-
n müssen.

Die Lauge ist krystallisationsfähig, sobald sie am Aräometer 38° B. zeigt;
bet sich dann auf derselben eine Krystallhaut, welche zerdrückt wird, und nun
mit der Verdampfung so lange fortgefahren, bis sich auf dem Boden der
ne ein krystallinischer Niederschlag von saurem phosphorsaurem Kalk zu bil-
eginnt. Ist dieser Punkt eingetreten, so wird die Pfanne schnell entleert
ihr Inhalt in einen hölzernen Ständer gebracht, in welchem die Abscheidung
Salzes während des Erkaltens der Lauge schnell vor sich geht. Die über
Krystallbrei stehende Mutterlauge wird mittelst Heber abgezogen und noch ein-
auf die Pfanne gebracht. Es geschieht diese Verdampfung am besten in
nen mit besonderer Feuerung, da diese Mutterlaugen ein weniger reines Kalk-
abscheiden, welches am besten noch einmal zu frischer Lauge gebracht und ge-
wird. Die von der zweiten Krystallisation sich abscheidende Mutterlauge wird
Wasser verdünnt, in hölzernen Bottichen mit Kalkmilch versetzt, bis die Flüssig-
llig neutral reagirt, und der sich abscheidende phosphorsaure Kalk, nachdem
bgelaufen und getrocknet ist, mit Salzsäure behandelt, wie später bei den
kenrückständen besprochen werden wird.

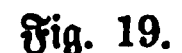
Es muß der Erfahrung bei den Versuchen im großen Maßstabe überlassen
ben, den Punkt genauer zu bestimmen, bei welchem die Lauge den meisten
en phosphorsauren Kalk abscheide, ohne befürchten zu lassen, daß letzterer zu
l Chlorcalcium einschließe, da die Resultate im Kleinen nicht allein maßgebend
einen können. Der abgeschiedene Krystallbrei wird auf einen Bottich mit
löchertem Senkboden oder in möglichst dichtgeflochtene Körbe gebracht und
n ablaufen gelassen und dann ausgepreßt, da ein Auswaschen natürlich durch
e Löslichkeit in Wasser nicht gestattet ist.

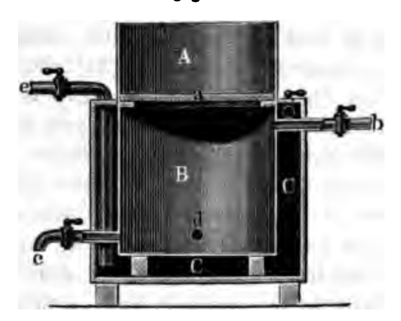
Die Operation des Auspressens ist die für die Ausbeute an Phosphor wich-
e und bedarf einer besonderen Aufmerksamkeit, da von dem größeren oder ge-
eren Feuchtigkeitszustande des sauren phosphorsauren Kalkes die Phosphor-
eute abhängig ist und ein zu großer Gehalt an Chlorcalcium störend auf den
g einwirkt. Es lassen sich zur Entfernung der Mutterlauge aus dem Krystall-
drei Wege einschlagen, von denen die zwei ersteren bei größerem Zeitaufwande
iger Kosten, der letztere bei größerem Kostenaufwande weniger Zeit beanspruchen.

I. Die in dem Holzbottich oder Korbe abgelaufene Krystallmasse wird in
e Filztücher, welche mit Stroh belegt sind, gepackt und dem Drucke einer guten
aubenpresse ausgesetzt. Nach dem völligen Abpressen der Mutterlauge erscheint
Krystallmasse weiß, zwischen den Fingern gedrückt knirschend, von perlmutter-
em Glanze; es löst sich dieselbe in wenig Wasser vollkommen auf und wandelt
bei der Behandlung mit starkem Weingeist in freie Phosphorsäure, die in
ng geht, und unlöslichen, neutralen phosphorsauren Kalk um; sie schmilzt zu
n durchsichtigen Gase von metaphosphorsaurem Kalk, der mit Kohle geglüht
Drittheil seines Phosphors als solchen abgiebt, mit dem letzten Theil zu
ralem phosphorsaurem Kalk verbunden bleibt.

II. Ein mit Blei ausgeschlagenes gußeisernes Gefäß (Fig. 19 a. f. S.) ist
eine poröse Chamotteplatte *a*, welche auf einem angegossenen Falz fest ein-

gekittet ist, in zwei Abtheilungen, *A* und *B*, getheilt. Nachdem in dem oberen Theil *A*, der so groß sein muß, daß er die zu einer Ofenoperation nöthige Menge Krystallbrei faßt, derselbe eingetragen ist, wird durch das Rohr *b* ein Dampfstrom in den unteren Raum *B* geleitet; der eintretende Dampf treibt durch das geöffnete Rohr *c* die atmosphärische Luft aus dem Gefäße und füllt letzteres aus. Sobald dieser Punkt eingetreten, werden die Hähne der Röhren *b* und *c* geschlossen, und nun ein Wasserstrom durch das Rohr *e* in das Gefäß *C*, einen Holzständer, eingelassen, in welchem das Gefäß *AB* bis zur Höhe der Chamotteplatte eingesenkt ist. Durch die entstehende Abkühlung muß sich der in *B* enthaltene Dampf verdichten und nun die äußere Luft, welche nur auf die feuchte Krystallmasse in *A* wirken kann, die Mutterlauge vor sich her durch die Chamotteplatte drücken, um den luftverdünnten Raum *B* ausfüllen zu können. Nach genommener Rücksprache mit Technikern soll der Ausführung dieser Methode nichts im Wege stehen, sobald die Chamotteplatte gut gebrannt und porös genug ist, um Wasser leicht und schnell durchfließen zu lassen. Nachdem die auf diese Weise ausgedrückte Masse aus *A* entfernt worden ist, wird die Platte mit Wasser begossen und die durchgelaufene Lauge durch den unteren Hahn *d* abgelassen.


Fig. 19.



III. Eine dritte Methode kann mittelst einer unter der Chamotteplatte angebrachten Saugpumpe ausgeführt werden, welche durch Dampfkraft in Bewegung gesetzt wird, bei welcher schon einige Kolbenzüge hinreichen, um die Mutterlauge des Krystallbreies völlig zu entfernen. Dieses letztere Verfahren beansprucht allerdings die Anwesenheit einer Dampfmaschine, welche schon bei der Zerkleinerung der Knochen, beim Kneten des für die Retorten zu verarbeitenden Thones und in der Leimfabrikation besonders hinreichende Verwendung findet.

Das auf eine dieser Weisen seiner Mutterlauge entledigte Kalksalz wird mit einem Viertheil seines Gewichtes Holzkohlenpulver unter Erwärmung bis auf 100° C. in einer Thonpfanne mit separater Feuerung gemischt und durch ein Kupfersieb, von gleichen Dimensionen wie oben, gerieben, bis sich die Masse zwischen den Fingern zerreiben läßt, schwach feucht anfühlt, aber nicht klebt, und diese nun in die Retorten vertheilt.

III. Die Destillation und Reinigung des Phosphors.

Die Destillation der auf diese Weise erhaltenen Masse wird in den oben beschriebenen Oefen und Retorten ausgeführt. Es treten hier neben Phosphorwasserstoff, besonders zu Anfang der Operation, eigenthümliche Kohlenwasserstoffe auf, welche durch die Zersetzung der zwischen den Kalkkrystallen noch liegenden, von den frischen Knochen gelösten Leimbestandtheile herrühren mögen, und dann

läßt sich, sobald die Auspressung des Kalkphosphates keine sehr gute war, die Entwickelung von Salzsäuregas beobachten, woraus sich immer auf eine geringere Ausbeute an Phosphor schließen läßt, da die vorhandene freie Phosphorsäure auf das Chlorcalcium zersetzend einwirkt und sich neutraler phosphorsaurer Kalk bildet, der sich durch Kohle nicht mehr zersetzt.

Nach Beendigung der Destillation, das ist nach Erkaltung der Ansatzröhren und Vorlagen bei Hellrothglühhitze der Retorten, werden die Röhren aus den Vorlagen gezogen, letztere abgehoben, beides in kaltes Wasser gelegt und der Phosphor aus der Rinne des Ofens *c* (Fig. 13) geschaufelt. Die Steigung der letzteren darf eine nur sehr geringe sein, so daß das Wasser möglichst ruhig und in einer Höhe von etwa 3 Centimeter darin fließt.

Der in den Retorten zurückbleibende phosphorsaure Kalk mit Kohle wird, indem die Retorten in dem Ofen liegen bleiben, aus denselben auf den Phosphorofen gebracht und daselbst eingeäschert. Zu diesem Zwecke ist der Zug *c*, Fig. 11, mit Eisenplatten bedeckt, und diese mit einem 1 dm hohen Gemäuer umbaut; es kommen die darauf gebreiteten Retortenrückstände zum Erglühen, die Kohle verbrennt, und der zurückbleibende phosphorsaure Kalk wird nebst den aus den Mutterlaugen mittelst Kalkmilch erhaltenen Niederschlägen in hölzernen Bottichen der Einwirkung concentrirter Salzsäure ausgesetzt; man erhält dadurch sogleich sehr concentrirte Laugen, welche nur kurze Zeit auf den Pfannen zu stehen brauchen, um krystallisationsfähig zu sein. Auf diese Weise wird es möglich, den Knochen unter verhältnißmäßig geringem Kosten- und Zeitaufwand die letzten Antheile Phosphor zu entziehen und diese zu verwerthen. Da bei jeder Ofenoperation eine nicht unbedeutende Menge kohlehaltiger Retortenrückstände resultiren, so muß der mit dem Schüren des Ofens beauftragte Arbeiter gleichzeitig die auf dem Ofen befindlichen Retortenrückstände fleißig umrühren, damit jeden Tag eine vollkommene Einäscherung bewerkstelligt werde und der Rückstand so schnell als möglich wieder zu Phosphor verarbeitet werden könne.

Nach beendeter Operation ist zur Schonung der Retorten vorzügliches Erforderniß eine langsame und sehr vorsichtige Abkühlung derselben. Es wird daher nach Herausnahme der Retortenrückstände jede Retorte wieder mit einem durchlöcherten Deckel verschlossen, ferner der Aschenraum und die Ofenthür gut verdichtet und so der Ofen während einiger Stunden stehen gelassen. Sobald die Retorte dunkel geworden, öffnet man den Deckel und beschickt jede mit dem vorher erwärmten oder noch warmen Gemisch des sauren Kalkphosphates und der Kohle, dichtet Deckel, Röhren und Vorlagen gut an und öffnet nun den Feuerungsraum, stößt die glimmenden Kohlen zusammen und beginnt ein neues Feuer.

Der erhaltene rohe Phosphor wird nach einer der oben angeführten Methoden gereinigt und geformt.

Es sind im Vorhergehenden an verschiedenen Stellen die Vortheile ebenso als die zu befürchtenden Nachtheile des zuletzt geschilderten Verfahrens der Phosphorfabrikation vor dem bisherigen genannt worden, und ich glaube, daß eine Tabelle, in welcher ich beide Operationen in ihrem Verlauf zusammenstelle, den Ueberblick erleichtern wird, so daß es dann jedem Leser leichter möglich ist, ein Urtheil über den Werth der einzelnen zu fällen. (S. die Tabelle auf S. 48 und 49.)

Aelteres Verfahren.

	Operation.	Product und Aufwand.
I.	Brennen der Knochen in Schachtöfen.	**Weißgebrannte Knochen.** Kohlenwasserstoffe, welche zu Betrieb einer Pfannenfeuerung ve wendet werden können.
II.	Pulvern der Knochen.	Knochenmehl, zu dessen Bereitu ein Stampf- oder Mahlwerk erforde wird.
III.	Extraction des Knochenmehles mit Schwefelsäure.	Saurer phosphorsaurer Kal und Gips. 100 kg frische Knochen, 55 „ Schwefelsäure 60° B.
IV.	Eindampfen der Kalklösung in Bleipfannen und eisernen Pfannen mit Kohle.	Masse.
V.	Destillation des Phosphors in Galeerenöfen aus Thonretorten mit Holzfeuerung.	Roher Phosphor. Ein Drittel des Phosphors in de Retortenrückständen; letztere schwieri zu verwerthen; Verlust aller Retorten
VI.	Reinigung des Phosphors.	100 kg frische Knochen, 55 „ gebrannte Knochen, 4—5 „ reiner Phosphor.
VII.		

Es geht aus dieser Tabelle hervor, daß der Aufwand an Rohmaterial ein verhältnißmäßig gleicher ist, das erzielte Resultat ein doppelt so großes des neuen Verfahrens dem alten gegenüber. Denn der Werth an 144 kg Salzsäure von 20° B. ist dem an 55 kg Schwefelsäure von 60° B. darum gleich zu setzen, weil die Darstellung der ersteren dem Phosphorfabrikanten leicht ausführbar und bei billigen Rohsalzpreisen sogar ein sehr vortheilhafter Nebenbetrieb ist. Ja, in England, wo die Salzsäure als ein Ballast nur zu häufig verloren gegeben wird, ist ihr Werth dem der Schwefelsäure gegenüber ein verschwindender.

Neues Verfahren.

Operation.	Product und Aufwand.
der frischen Knochen durch (ö)rben, Trocknen derselben auf einer Tenne.	
der Knochen durch ein Walz(e)tfettung derselben durch heißes Wasser.	Reine Knochenmasse und Knochenfett.
der Knochen mit verdünnter (S)alzsäure von 7° B.	Saurer phosphorsaurer Kalk und Chlorcalcium. 100 kg frische Knochen erfordern zur völligen Extraction 140 kg Salzsäure von 20° B.
der Knochenlauge in Thon(k)rystallisation, Auspressen der , Mischen der Preßrückstände (K)ohle in Thonpfannen.	Masse.
(d)es Phosphors in Röhrenöfen (K)ohlen- und Coaksfeuerung.	Roher Phosphor. Retortenrückstände auf Phosphor verarbeitet; Verlust keiner, wenn nicht durch die Operation nothwendig verworfene Retorten.
igung des Phosphors.	100 kg frische Knochen, 6—7 „ Phosphor,
llung des Knochenleimes.	10—20 Proc. Leim der verwendeten frischen Knochen.

a durch die Einrichtung festliegender Retorten der Consum derselben (n)d vermindert ist, so glaube ich, daß bei Anwendung eines guten Thones (Auf)wand an Thongefäßen ein verhältnißmäßig geringer werden muß. Bei (An)wendung von nur irdenen Gefäßen, wie sie das zuletzt vorgeschlagene Ver(fahren) beansprucht, deren Aufwand durch die gleichzeitige Fabrikation der Salz(säure a)us irdenen Cylindern ein vergrößerter wird, ist es unbedingtes Erforderniß, Anfertigung dieser Geräthschaften in der Phosphorfabrik selbst geschieht; dadurch dem Fabrikanten gleichzeitig zuerst möglich, Verbesserungen in

der Wahl des Rohmaterials, im Bau der Brennöfen 2c. zu treffen, abgesehen davon, daß eine Ersparniß an Arbeitslohn und Zeit damit Hand in Hand geht.

Ueber die Verwendung der bei dem neuen Verfahren in großen Mengen sich sammelnden Chlorcalciumlaugen muß die Oertlichkeit der Fabrik den besten Aufschluß geben; sie sind, wie die Gipsrückstände des bisherigen Verfahrens, die unwillkommensten Nebenproducte, und ihre Verwerthung bildet noch immer eine nicht hinreichend beantwortete Frage (s. Salmiakfabrikation). Ebenso wie die Gipsrückstände die meiste zu der Zersetzung des Knochenmehles verwendete Schwefelsäure einschließen, so führen die Chlorcalciumlaugen alle zu der Zersetzung der frischen Knochen verwendete Salzsäure mit sich, und nicht unwillkommen würde es sein, diese letztere auf einem billigen Wege wieder erhalten zu können.

Es stellt sich jedoch einer Wiederverwendung der Chlorcalciumlösungen zur Salzsäurefabrikation der durch die Verdampfung derselben hervorgehende Kostenaufwand entgegen, und schon deshalb müssen sie, sobald sie nicht zur Darstellung von Salmiak theilweise Verwendung finden, wie die Gipsniederschläge dem Fabrikanten verloren gehen oder höchstens ein von den Landwirthen gesuchtes Düngemittel abgeben.

In neuester Zeit sind Chlorcalciumlösungen zum Besprengen staubiger Straßen als besonders geeignet empfohlen worden.

Ueber den durch die Veränderung der Ofenconstruction erwachsenden Aufwand an Brennmaterial wage ich jetzt noch kein Urtheil abzugeben, da sich durch die Praxis der Werth derselben erst herausstellen muß. Es ist nicht unmöglich, daß durch die Einwirkung der directen Flamme auf die unteren drei Retorten ein Verlust an letzteren zu befürchten steht, dem jedoch durch Einrichtung eines mit Zügen durchbrochenen Gewölbes zwischen Feuerraum und Retorten mit Vortheil entgegengetreten werden kann, doch steht hier ein Mehraufwand an Brennmaterial im Gefolge.

Gentele stellt den Aufwand an Brennmaterial als den größten und unüberwindlichsten Uebelstand der Phosphorfabrikation hin. Nach dem obigen, sehr getreuen Calcül beträgt der Holzaufwand $1/_9$ der gesammten Fabrikationskosten, während die Schwefelsäure ziemlich die Hälfte derselben beansprucht. Es steht wohl zu erwarten, daß die Anwendung von Steinkohlen in Oefen mit cylindrischen Retorten den ersteren noch bedeutend herabdrücken wird.

Um endlich eine möglichst ununterbrochene Abdampfung der Laugen hinter den Phosphoröfen zu erreichen, ist es von besonderem Vortheil, wenn die Beschickung und Reinigung der einzelnen Ofenabtheilungen zu verschiedenen Zeiten vor sich geht, so daß immer zehn Retorten im Gange begriffen sind, während fünf derselben von Neuem beschickt werden; es muß hierbei die Einäscherung der Retortenrückstände und deren schleunige Verwerthung mit dem Ofenbetriebe immer gleichen Schritt halten.

Eigenschaften des Phosphors. Der gereinigte Phosphor erscheint als eine weiße bis weißgelbe, durchscheinende, dem Paraffin ähnliche Masse; durch langsame Oxydation an der Luft oder in lufthaltigem Wasser überzieht er sich, zumal unter dem Einflusse des Lichtes, mit einer gelbrothen Oxydhaut, weshalb er in geschlosse-

undurchsichtigen Gefäßen (Holz- oder Blechkisten) aufbewahrt werden muß. Aus
n Lösungen in ätherischen Oelen oder Schwefelkohlenstoff krystallisirt er in Octaë-
, Dodecaëdern oder Würfeln; sein specif. Gewicht ist 1,896. Nach Pelletier
ilzt er bei + 45° C., kühlt sich nach dem Schmelzen in flüssigem Zustande auf
;0 C. ab. Bei dem dann erfolgenden Erstarren steigt seine Temperatur wieder auf
C. Erhöht man die Temperatur des Wassers bis nahe zum Siedepunkte, so wird die
dation des Phosphors beschleunigt, so daß oft Phosphor, der nach der Destil-
n völlig weiß erschien, bei längerem Verweilen im Seubert'schen Form-
rate, wo das Wasser über die Schmelztemperatur des Phosphors bedeutend
lrmt worden war, in gelben, weniger ansehnlichen Stangen zum Vorschein

Der geschmolzene Phosphor bleibt in der Ruhe oft weit unter seinem
melzpunkt noch flüssig, selbst noch bei + 4° C., worauf die Berührung mit
n festen Körper oder schnelle Bewegung die Erstarrung bewirkt. Der Phos-
siedet bei 250° C. (Heinrich), bei 288° C. nach Dalton, bei 290° C.
Pelletier und verwandelt sich in farblosen Dampf von 4,35 specif. Ge-
t. Die Verunreinigung des Phosphors mit Arsenik, wie sie von Hertz,
rwald, Liebig u. A. nachgewiesen worden ist, rührt von dem Arsengehalt
zur Zersetzung des Knochenpulvers verwendeten Schwefelsäure her. Dampft
die Lösung eines arsenhaltigen Phosphors in sehr verdünnter Salpetersäure
so trübt sie sich bei einer gewissen Concentration unter vollständiger Aus-
bung des Arsens in Gestalt eines schwarzen Pulvers, durch die vorhandene
phorige Säure und den bei ihrem Erhitzen entwickelten Phosphorwasserstoff
cirt. Leichter und sicherer findet man Spuren von Arsenik, wenn man den
sphor in Salpetersäure löst und bis zur vollständigen Entfernung aller sal-
igen Säure und Salpetersäure kocht, dann die erhaltene Phosphorsäure auf
s Zink gießt und das sich entwickelnde Wasserstoffgas durch Silberlösung
chen läßt, wo die geringsten Spuren von Arsenik durch die Reduction des
ers und eine graue Trübung der Flüssigkeit angezeigt werden. Die Probe
o zuverlässig, daß ich selbst noch in Phosphorsäure, welche aus Phosphor und
petersäure dargestellt war und aus welcher das Arsenik durch Schwefelwasser-
gas unter Erwärmung als Schwefelarsenik abgeschieden worden war, Spuren
Arsenik nachzuweisen vermochte.

Amorpher Phosphor.

Die zuerst von Berzelius entdeckte Eigenschaft des Phosphors, durch die
wirkung des Lichtes, zumal des violetten, eine rothe Farbe anzunehmen, die
nschaft des Leuchtens zu verlieren, ohne an Gewicht zu gewinnen, veranlaßte
fessor Schrötter, genauere Versuche über die Ursache dieser Erscheinung an-
llen. Es ergab sich aus denselben, daß dieses interessante Phänomen nicht
durch das Licht, sondern auch durch Wärme hervorgebracht werden könne. Es
ein, wenn man vorher vollkommen getrockneten Phosphor in einer sauerstoff-
n Atmosphäre 40 bis 60 Stunden lang einer Temperatur von 240° bis

250° C. aussetzt; der geschmolzene Phosphor scheidet dann nach und nach ein rothes Pulver, den amorphen Phosphor, ab, welchem, sobald der größte Theil des Phosphors in diesen Zustand übergegangen ist, durch Schwefelkohlenstoff der noch nicht amorphe Phosphor entzogen werden kann. Es bildet ersterer nach seiner Behandlung mit Kalilauge, Wasser und Schwefelsäure in successiver Anwendung ein heller oder dunkler rothes Pulver von größerer Dichtigkeit als der des gewöhnlichen Phosphors.

Durch diese Umwandlung hat der Phosphor eine seiner gefährlichsten Eigenschaften, die Endzündbarkeit an der Atmosphäre außerhalb des Wassers, verloren; er ist unlöslich in Aether, Alkohol, Steinöl und Schwefelkohlenstoff geworden und entzündet sich an der Luft erst bei 260° C. Bei sehr langem Erhitzen, nahe der Umwandlungstemperatur in gewöhnlichen Phosphor, bildet der amorphe Phosphor eine erhärtete, rothbraune Masse von muscheligem Bruch und der Härte des Kalkspathes, welche an der Luft völlig beständig bleibt und nur dann gefährlich wirken kann, sobald geringe Mengen unveränderten Phosphors in dieselbe eingeschlossen sind. So sehr sich daher diese letztere Form für den Transport eignete, so hat man doch die Pulverform des amorphen Phosphors beibehalten. Nach dem Trocknen erscheint diese Modification als ein vollkommen glanzloses, amorphes Pulver, dessen Farbe vom Scharlachrothen bis ins Dunkelcarmoisinrothe wechselt und sogar ins Dunkelbraune und Bräunlichschwarze übergehen kann. Dieselbe nimmt, wenn das Pulver von einer Flüssigkeit bedeckt ist, bedeutend zu; wird es aber auf weißes Papier gerieben, so zeigt es eine ins Braunrothe gehende matte Farbe. Beim jedesmaligen Erwärmen erscheint die Farbe dunkelviolett.

Der amorphe Phosphor bleibt an der Luft vollkommen unverändert. Im Finstern leuchtet er bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht; erhitzt man ihn aber bis nahe zu der Temperatur, wo er sich entzündet, so beginnt er schwach zu leuchten. Läßt man ihn jedoch, wenn er zu leuchten begonnen hat, erkalten, so hört er jedesmal wieder zu leuchten auf. Mit Schwefel verbindet sich der amorphe Phosphor bei der Temperatur, bei welcher der Schwefel schmilzt und noch gelb und dünnflüssig ist, nicht, sondern bleibt in der Flüssigkeit gleichmäßig vertheilt. Erhitzt man dagegen den Schwefel bis zum Zähewerden, so löst sich der Phosphor darin ohne irgend eine auffallende Erscheinnng. Kalilauge löst den amorphen Phosphor beim Kochen unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, um so leichter, je concentrirter sie ist, wobei der feinvertheilte amorphe Phosphor dunkelchocoladenbraun wird. Chromsäure und doppeltchromsaures Kali, mit demselben trocken zusammengerieben, entzünden ihn, wobei er ohne Geräusch abbrennt; im gelösten Zustande wirken beide selbst beim Kochen nicht auf ihn ein. Chlorsaures Kali verpufft, mit amorphem Phosphor zusammengerieben, augenblicklich und sehr heftig unter starker Lichtentwickelung.

Mit Salpeter läßt er sich trocken verreiben, ohne sich zu entzünden; beim Erwärmen brennt er ohne bedeutendes Geräusch ab. Mennige und Bleihyperoxyd entzünden ihn beim Zusammenreiben, so daß er bei ersterer mit geringem, bei letzterem mit heftigem Geräusch verbrennt. Mit Zucker und anderen organischen Substanzen läßt sich der amorphe Phosphor in allen Verhältnissen und ohne merkliche Veränderung mischen (Schrötter). Um den amorphen Phosphor in

cohärenter Form zu erhalten, setzte Professor Schrötter gewöhnlichen Phosphor einer Temperatur aus, welche der, bei welcher er umgewandelt wird, sehr nahe lag und erhielt ihn lange Zeit hindurch, ungefähr acht Tage lang, unverändert auf derselben. Nach Beendigung des Versuches war der Phosphor in eine ganz feste, röthlichbraune, an den Bruchflächen eisenschwarze und unvollkommenen Metallglanz zeigende Masse verwandelt; dieselbe war spröde, von muscheligem Bruch, auf dem Striche von gelber Farbe; ihr Gehalt an unverändertem Phosphor, der noch 0,2 bis 0,3 Proc. betrug, machte die Masse sehr leicht entzündlich und daher, wie schon oben erwähnt, für den Gebrauch und die Aufbewahrung außer Wasser höchst gefährlich.

Durch Arthur Albright in Birmingham ist folgender im Jahre 1851 patentirter Apparat zur Darstellung des amorphen Phosphors empfohlen worden:

Fig. 20 *a* ist ein in den Ofen eingemauertes gußeisernes Gefäß, unter welchem sich die Feuerung befindet; *b* ist ein ähnliches gußeisernes Gefäß, welches man in ersterem dadurch befestigt, daß man durch die Ohren am oberen Theile jedes Gefäßes Schraubenstifte steckt; den Raum zwischen beiden Gefäßen nimmt ein Metallbad aus gleichen Theilen Zinn und Blei ein. Das Gefäß *b* ist mit einem gußeisernen Deckel *c* versehen; letzterer hat an seinem unteren Rande einen Kranz, welcher in eine entsprechende Vertiefung im oberen Rande des Gefäßes *b* paßt, und wird an der Flantsche des Gefäßes *a* durch Schraubenbolzen *d* befestigt. Dieser Deckel hat hauptsächlich den Zweck, Unfälle zu verhüten, und ist nicht unumgänglich nothwendig; *e* ist ein bewegliches eisernes Gefäß, in einem Sandbad *f* befindlich; es enthält ein Gefäß von Glas oder Porzellan *g*, in welches der umzuwandelnde Phosphor kommt. In den Deckel des Gefäßes *e* ist das eine Ende eines krummen, eisernen oder kupfernen Rohres *i* geschraubt, welches frei durch eine Oeffnung im Deckel *c* geht; das andere Ende dieses Rohres taucht in ein Gefäß *j*, welches Wasser oder Quecksilber (mit einer Schicht Wasser bedeckt) enthält; dieses Rohr wirkt als Sicherheitsventil, indem das Quecksilber oder Wasser das Eindringen von Luft in das Gefäß *e* verhindert. Das Rohr ist mit einem Sperrhahn *k* versehen, damit der Inhalt des Gefäßes *j* nicht in das Gefäß *e* zurücktreten kann; diesen Hahn muß man nach Beendigung der Operation schließen, bevor man den Apparat erkalten läßt oder das Gefäß *j* beseitigt. Während der Operation kann man unter dem Rohr *i* eine Weingeistlampe *l* aufhängen, um dasselbe heiß zu erhalten,

Fig. 20.



damit es sich nicht durch Verdichtung des destillirenden Phosphors verstopfen kann. Der Deckel wird auf dem Gefäß *e* durch eine Schraube *m* befestigt, welche durch eine mit Schraubengewinde versehene Oeffnung in der Mitte eines dreiarmigen Halters geht und in eine Vertiefung im Deckel tritt; unter dem Ende der Schraube ist eine kleine concave Scheibe oder eine Feder von Stahl angebracht, damit der Deckel einiges Spiel hat, falls im Gefäße *e* eine heftige Wirkung eintreten oder das Rohr *i* sich verstopfen sollte. Um mittelst dieses Apparates amorphen Phosphor zu bereiten, verwendet man gereinigten, vorher mittelst Fließpapier gut abgetrockneten Phosphor. Dieser wird in das Gefäß *g* gebracht, worauf man die Deckel an ihrer Stelle befestigt. Dann macht man Feuer unter das Gefäß *a* und erhöht die Temperatur hinreichend, um die Luft auszutreiben, sowie das im Innern des Gefäßes auf Kosten des anhängenden Wassers bei 250° C. erzeugte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, welches am Ende des Rohres *i* austritt und durch das Quecksilber oder Wasser in die Luft entweicht; bringt man in das Gefäß *j* Quecksilber, so ist es zweckmäßig, dasselbe mit einer Wasserschicht zu bedecken, weil etwas Phosphor überdestilliren und im Rohre *i* hinabziehen kann, welcher dann durch das Wasser gegen die Berührung mit Luft geschützt ist. Die Temperatur muß allmälig gesteigert werden, bis Blasen am Ende des Rohres *i* entweichen, welche sich beim Austritt in die Luft entzünden; man kann dann die Temperatur, welche ein in dem erwähnten Metallbad befindliches Thermometer anzeigt, bald auf 260° C. erhöhen. Dieselbe muß eine gewisse Zeit lang (deren Dauer von den Umständen abhängig und nur durch die Erfahrung festzustellen ist) eher über als unter dem erwähnten Grade erhalten werden. Sobald der Phosphor in den amorphen Zustand übergegangen ist, läßt man das Gefäß erkalten; hierauf nimmt man den Phosphor heraus, wozu man bisweilen das Glas- oder Porzellangefäß zerbrechen muß. Sollte man es geeignet finden, den Druck auf die Gefäße *e* und *g* zu erhöhen, so muß das Gefäß *j* tiefer sein, damit es mehr Quecksilber faßt. In diesem Falle wird es nöthig sein, die Scheibe oder Feder zu entfernen, sobald der Dampf und die leuchtenden Blasen, welche im Anfange des Processes aufsteigen, aufgehört haben am Ende des Rohres *i* zu erscheinen.

Nachdem der Phosphor aus dem Gefäße *g* genommen ist, reibt man ihn unter Wasser zu einem feinen Pulver und bringt ihn dann in einen Sack oder auf ein Filter, um ihn abtropfen zu lassen. Wenn die Operation zweckmäßig geleitet worden ist, enthält der gewonnene amorphe Phosphor nur geringe Spuren von gewöhnlichem Phosphor. Um den feingeriebenen Phosphor zu reinigen, breitet man ihn, noch feucht, in dünnen Schichten auf flache Tröge von Eisenblech oder Blei aus, welche durch ein Dampf-, Wasser-, Sand- oder Chlorcalciumbad erwärmt werden, und läßt so den unveränderten krystallinischen Phosphor sich langsam oxydiren; die Temperatur muß hierbei allmälig erhöht und der Phosphor fleißig umgerührt werden, bis er im Dunkeln keine leuchtenden Dämpfe mehr entwickelt. Bei dieser (allerdings sehr gefährlichen) Operation muß man Wasser zur Hand haben, um die Entzündung des so erwärmten Phosphors, sobald diese eintritt, sofort zu löschen. Ist der Reinigungsproceß so weit beendigt, so wird der amorphe Phosphor mit Wasser ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht

:hr sauer reagirt. Bei größeren Mengen krystallinischen Phosphors wird zur
:inigung des amorphen Phosphors Schwefelkohlenstoff vorgeschlagen, womit der
¦tere ausgewaschen und hierauf die ablaufende Flüssigkeit durch Destilliren im
asserbade gereinigt wird. Doch vermehrt die leichte Endzündbarkeit dieses Auf-
ungsmittels und zumal seines Dampfes die Gefahr, welche die Anwesenheit des
)stallisirbaren in dem amorphen Phosphor mit sich führt, so bedeutend, daß ein
uerer Vorschlag von E. Nickl, die Trennung des ersteren von letzterem ohne
¦end welche Gefahr und mit größerer Genauigkeit zu bewerkstelligen, nur will-
nmen geheißen werden darf.

Die Trennungsmethode besteht wesentlich darin, daß man das Gemenge von
iorphem und gewöhnlichem Phosphor mit einer Flüssigkeit schüttelt, deren speci-
ches Gewicht geringer ist als das des amorphen Phosphors (2,106) und größer
; das des gewöhnlichen (1,770). Eine Chlorcalciumlösung von 38 bis 40° B.
an hierzu benutzt werden. Der gewöhnliche Phosphor begiebt sich auf die Ober-
che und kann leicht durch etwas Schwefelkohlenstoff aufgenommen werden, so daß
: Operation in einem geschlossenen Gefäße ausgeführt werden kann. Im Ein-
nen ist das Verfahren folgendes: In den Kolben, in welchem entweder die Um-
indlung des gewöhnlichen Phosphors in amorphen vollzogen worden ist, oder
welchen man die aus obigem Apparate genommene Masse des zu reinigenden
iorphen Phosphors gebracht hat, gießt man die Chlorcalciumlösung, nachdem
cher der amorphe Phosphor durch etwas Schwefelkohlenstoff und Eintauchen
; Kolbenbodens in warmes Wasser von den Wänden gelöst worden ist, ver-
ließt denselben und schüttelt. Nach zehn Minuten haben beide Flüssigkeiten sich
a einander geschieden. Der amorphe Phosphor befindet sich dann am Boden
; Kolbens, und auf der Chlorcalciumlösung schwimmt der mit dem gewöhnlichen
iosphor gesättigte Schwefelkohlenstoff, den man durch Decantiren davon trennt.

Enthält der amorphe Phosphor nicht mehr als 25 Proc. gewöhnlichen Phos-
or, so genügt diese Behandlung; besser ist es aber, nochmals Schwefelkohlenstoff
zugießen und zu schütteln, und wenn die beiden Phosphormodificationen etwa
gleichen Theilen vorhanden waren, ist dies sogar nothwendig. Drei solche
aschungen sind immer hinreichend, den gewöhnlichen Phosphor gänzlich zu
:fernen.

Nachdem der Schwefelkohlenstoff das letzte Mal decantirt ist, gießt man die
t dem amorphen Phosphor gemengte Chlorcalciumlösung auf ein Tuch, auf
lchem derselbe dann zurückbleibt. Es ist nun so rein, daß das Kochen mit Kali-
ige, welches der gewöhnliche Phosphor verlangt, und durch welches Coignet,
ter Anwendung von Natronlauge, die Trennung des gewöhnlichen Phosphors
ı amorphem Phosphor allein zu bewerkstelligen vorgeschlagen hat, überflüssig ist.
e ganze Operation kann in einer halben Stunde ausgeführt werden, ist voll-
nmmen sicher bezüglich der Vermeidung von Entzündungen und verhütet fast
ız die Entstehung von Schwefelkohlenstoffdampf, welcher bekanntlich nicht ohne
ichtheil für die Gesundheit der Arbeiter ist.

Anderweite Vorschläge zur Darstellung von Phosphor aus Knochen.

Aus dem über die Zersetzung des Knochenmehles oben Mitgetheilten ergiebt sich, daß die ganze Menge der Schwefelsäure oder Salzsäure, welche hierbei zur Anwendung gelangt, dem Phosphorfabrikanten verloren geht, und daß gerade durch den großen Aufwand an Schwefelsäure, der gegen 48 Proc. der Fabrikationskosten beansprucht, die Phosphorproduction wesentlich vertheuert werden muß.

Es liegt daher nahe, daß man bestrebt gewesen, diesen Verlust zu beseitigen und daß der Wöhler'sche Vorschlag, statt der Schwefelsäure Kieselsäure in Form von Quarzmehl zur Zersetzung des Knochenmehles in dem Schmelzproceß unter gleichzeitiger Anwendung von Kohlen in Betrieb zu ziehen, immer von Neuem wieder praktisch versucht worden ist.

Im Jahre 1868 schlugen Aubertin und Boblique vor, den phosphorsauren Kalk in Form von Knochen, Apatit oder von anderen Phosphaten in Pulverform mit dem doppelten Gewicht Sand oder Quarzpulver und dem zwölften Gewichtstheil Kohlenpulver zu mischen und das Gemisch bei Weißglühhitze zu zersetzen. Ob und inwieweit dieser Vorschlag praktisch durchführbar sei, darüber liegen keine weiteren Berichte vor; es ist nur bekannt geworden, daß nach dem genannten Princip in der Phosphorfabrik von Coignet frères in Lyon Phosphor dargestellt werden soll. Dann aber dürfte jedenfalls das folgende Verfahren, welches die Anwendung niedrigerer Schmelztemperaturen gestattet, in Anwendung kommen. Brisson in Chalons sur Saone setzt zur Erzielung eines leichter schmelzbaren Natron- und Kalksilicates dem Gemisch von Knochenasche, Sand und Kohle noch Soda zu und führt dasselbe in einen hochofenähnlichen Schachtofen ein, dessen Gichtgase seitlich der oberen Ummauerung mit den Phosphordämpfen nach entsprechend vorgelegten Condensatoren geführt werden. Unterhalb des im Gestell des Schachtofens eingeführten Gebläses sammeln sich die glasartigen Schlacken und werden am Herde abgezogen. Bedingung ist, daß die in den Schacht eingeführte Gebläseluft auf ihrem Wege durch denselben so vollständig desoxydirt wird, daß eine Verbrennung des Phosphordampfes im oberen Ofentheile nicht stattfinden kann.

Eine Skizze dieses Phosphor-Hochofens befindet sich im „Polytechnischen Centralblatt 1870", indeß fehlt über Materialaufwand und Ausbeute jede Angabe, welche es gestattete, zwischen der Rentabilität dieses und des früheren Verfahrens entsprechende Vergleiche anzustellen.

Als Extractionsmittel des Kalkphosphates aus den frischen Knochen sind im Jahre 1864 von Gerland wässerige Lösung von schwefliger Säure, von R. Wagner Milchsäure in Vorschlag gebracht worden. Die Anwendung des ersteren Extractionsmittels wird später bei Besprechung der Darstellung des Knochenleims ausführlicher beschrieben werden; gegen den zweiten Vorschlag spricht Alles, was die praktische Durchführung einer Idee im Großen zur Unmöglichkeit macht.

Alle im Vorhergehenden mitgetheilten Vorschläge haben es nicht vermocht, das völlige Eingehen der deutschen Phosphorfabriken zu verhindern. Denn während im Jahre 1865 die Phosphorproduction

von Frankreich und Italien	2000	Centner
„ Deutschland	1800	„
„ England	1500	„

betrug, so ist dieselbe seit 1869 in Deutschland völlig erloschen und nur Frankreich und England, in neuester Zeit auch Schweden, besitzen noch Phosphorfabriken. Der Grund für diese Erscheinung soll in dem Umstande liegen, daß durch die Zuckerfabrikation, als dem Hauptconsumenten der Knochen, dieses Rohmaterial zu theuer zu stehen kommt, um in Deutschland, wo zur Zeit circa 330 Rübenzuckerfabriken im Betriebe sind, die Fabrikation von Phosphor noch rentabel erscheinen zu lassen, wie andererseits die Landwirthschaft, als Hauptconsument der natürlichen Phosphate: Phosphorit, Apatit u. s. w., diese der Phosphorproduction entzieht.

Ein sprechendes Zeugniß hierfür liefern die Statistiken der Berg- und Mineralwerke und Fabriken der Firma Joh. Dav. Stork in Böhmen. Dieselbe errichtete 1847 in Kasnau eine Phosphorfabrik, welche im Jahre 1848 226$^3/_4$ Centner Phosphor producirte und in welcher 1863 diese Fabrikation die Höhe von 817$^1/_2$ Centner erreichte, aber durch den großen Aufschwung der Zuckerindustrie und die damit verbundene enorme Steigerung der Knochenpreise schon mit Schluß 1868 wieder aufgegeben werden mußte.

II.

Die Leimfabrikation.

Unter Leim versteht man im Allgemeinen die gallertartige, getrocknete Masse, welche sich beim Auskochen der Haut, der Knochen- und Knorpelsubstanzen mit Wasser bildet und im aufgelösten Zustande als Bindemittel praktische Verwerthung findet. Ob sich nun gleich herausgestellt hat, daß zwei verschiedene Arten von Leim (siehe Einleitung): das Glutin, der gewöhnliche oder Knochenleim, der Leim aus der Unterhaut (corium), aus den Sehnen, Darmmembranen, permanenten Knorpeln, aus Hirschhorn, Fischknochen, Hausenblase und Kalbsfüßen, und das Chondrin, der eigentliche Knorpelleim aus Rippen und Gelenkknorpeln, existiren, und der letztere dem ersteren an Klebekraft sehr nachsteht, so macht man doch in der Praxis nur insoweit einen Unterschied, als man sich der Anwendung knorpelartiger Substanzen so viel als möglich enthält, so daß das Glutin es hauptsächlich ist, welches bei der Leimbereitung erzielt wird.

Eigenschaften des Leimes.

Die Gallerte (Knapp, chem. Technologie Bd. II), wie man sie unmittelbar durch Kochen der genannten Stoffe erhält, besitzt noch nicht die Eigenschaften, welche den Leim charakterisiren; sie erhält diese Eigenschaften erst durch das Eintrocknen. Es sind mithin dreierlei Dinge zu unterscheiden: die leimgebenden Gebilde, die daraus gekochte Gallerte und der Leim.

Das Verhalten der Gallerten und der Leimarten aus verschiedenen leimgebenden Gebilden bietet gewisse für die Praxis sehr wichtige, bis jetzt noch nicht erklärbare Verschiedenheiten dar, die nicht von äußeren Umständen, Bereitung und dergleichen, abhängen. So ist die Umwandlung der Haut in Gallerte viel schwieriger und zeitraubender, als die der thierischen Knochensubstanz und der Fischblasen; der Leim aus Haut besitzt dagegen eine Klebkraft, welche höchstens von der des Knochen-

leimes erreicht wird, aber die der anderen Leimarten, besonders die des Fischleims, weit hinter sich zurückläßt. Auch die Temperatur, welche zur Umwandlung der leimgebenden Substanzen in Gallerte erforderlich ist, ist für dasselbe Gewebe nach Alter und Art verschieden. Ebenso verhält es sich mit der Festigkeit der aus gleichconcentrirten Lösungen gestehenden Gallerte verschiedener Gewebe.

Die reine Gallerte ist farb-, geruch- und geschmacklos, durchsichtig, ohne Reaction auf Pflanzenfarben und hinterläßt nach dem Eindampfen eine glasige Masse von denselben Eigenschaften, die durch den auffallenden Zusammenhang ihrer Theile ausgezeichnet ist; sie löst sich weder in Alkohol, Aether, noch fetten Körpern auf, sondern wird durch erstere aus ihren wässerigen Lösungen als durchscheinende Masse abgeschieden. In kaltem Wasser schwillt die eingetrocknete Gallerte auf, ohne sich zu lösen; bei 40 bis 50° C. zerfließt sie zu einer filtrirbaren Lösung, welche nach dem Erkalten wieder zu fester Gallerte gesteht, wenn kein zu großer Ueberschuß von Wasser vorhanden war; mit ihrem 100fachen Gewicht Wasser soll die Gallertlösung noch gestehen, in dem 150fachen gelöst nur eine gallertartige Flüssigkeit bilden. Dieses Verhältniß sowie die Auflösungstemperatur der Gallerte ist übrigens unter gleichen Umständen sehr von ihrem Ursprung und von der Darstellung abhängig. Durch anhaltendes Kochen verliert die Gallertlösung die Fähigkeit, zu gerinnen und wird in eine gummiartige Masse umgewandelt. Durch Stehen an der Luft bei Sommertemperatur wird die aufgelöste Gallerte leicht sauer, zerfließt und fault dann schnell; Gewitterluft soll diesen Vorgang sehr beschleunigen. Verdünnte Säuren verhindern das Gelatiniren nicht; concentrirte Essigsäure löst die Gallerte auf, ebenso verdünnte Salpetersäure, ohne ihr die Klebkraft zu benehmen. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Gallerte vollständig unter Bildung von Leucin, Zucker 2c., concentrirte Salpetersäure unter Bildung von Kleesäure und Zuckersäure. Bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge und bei vorsichtigem Schmelzen mit Kalihydrat bilden sich Glycocoll, Leucin u. s. w. Durch die alkalischen Lösungen wird gleichzeitig der vorhandene phosphorsaure Kalk abgeschieden. Bei Destillation mit Schwefelsäure und Braunstein oder chromsaurem Kali bilden sich flüchtige Fettsäuren, Bittermandelöl, Benzoësäure 2c. Chlorgas erzeugt in Leimlösung gallertartige Niederschläge und schleimige, auf der Flüssigkeit schwimmende Massen. Gerbsäure vereinigt sich mit der Leimsubstanz zu unlöslichen Niederschlägen von ziemlich constanter Zusammensetzung, so daß man das Glutin als Bestimmungsmittel des Gerbstoffes in Vorschlag gebracht hat. Versetzt man eine warme, concentrirte Leimlösung mit concentrirter Alaunlösung, so fällt theilweise der Leim als durchscheinende farblose, steife Masse aus. Verdünnte Leimlösung (1 Thl. auf 12 Thle. Wasser) wird durch geringen Alaunzusatz sehr zähe. Geringer Zusatz einer Säure, z. B. Essigsäure, verhindert jede Wirkung der Thonerdesalze. Gegen Eisenoxydsalze verhält sich, mit Ausnahme der Färbung des Niederschlages, Leim ganz gleich. Die Niederschläge sind Verbindungen von Leim mit Thonerde und Eisenoxyd, die in Wasser schwer- und in Kochsalzlösung unlöslich sind. Leim, der Thonerdesalze enthält, ist wenig bindend, daher Alaunzusatz zum Klären des Leimes zu vermeiden ist. Wird Leim in dem sechsfachen Gewicht einer starken Abkochung von Campeche- oder Fernambukholz gelöst und dann mit einer Lösung von doppelt-

chromsaurem Kali erwärmt, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer undurchsichtigen und unlöslichen Gallerte. Werden Leimschnitte, welche eine genügende Menge der oben genannten Farbstoffe oder des Eisenvitriols enthalten, in eine kalte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali gestellt, so bleibt der Leim unlöslich. Darauf hat Hylten-Cavallius eine Methode der Schnell-, Farben- und Mineralgerberei gegründet.

Lederleim.

Zur Darstellung des Lederleims verwendet man unter dem Namen Leimgut die Hautüberreste der Loh- und Weißgerbereien, Kalbsfüße und Sehnen, die Suronenhäute und den Narbenabstoß von Sämischgerbereien. Der Leimgehalt schwankt zwischen 15 und 60 Proc. der getrockneten Rohstoffe, so daß z. B.

Abgänge der Weißgerbereien	45	Proc.
Oberhaut der Ochsenhäute	30	„
Hasen- und Kaninchenfelle, Suronenhäute, Pergamentabfälle	50 bis 60	„
Flechsen, Schwanzstücke, Geschlechtstheile vom Rindvieh	15 bis 18	„
Lohgerbereiabfälle (Ohrlappen von Hammeln, Kühen, Hammelsfüße mit Sehnen u. s. w.)	38 bis 42	„

Leim geben.

Unter diesen Rohmaterialien ertheilt der Leimfabrikant den Abfällen der Weißgerbereien einen unbedingten Vorzug, indem dieselben bereits gereinigt und conservirt durch Behandlung mit Kalk, geboten werden, wodurch eine nicht unbeträchtliche Zeit- und Materialersparniß bedingt wird, die den Leimreichthum, wie er in anderen Rohstoffen angetroffen wird, genügend ersetzt.

Alle anderen oben genannten Rohstoffe müssen vor ihrer Verarbeitung zu Leim einigen Operationen unterworfen werden, welche ihre Reinigung durch mechanische und chemische Hülfsmittel und die Erreichung größerer Haltbarkeit zum Zwecke haben.

Mit diesem Zweck der Reinigung und Conservirung des Leimgutes sucht der Leimfabrikant aber noch einen dritten zu verbinden, den der Auflockerung, Aufquellung des Leimgutes, weil er mit der Erreichung dieses Zustandes den Vortheil erlangt, den Uebergang in Leimgallerte in um so kürzerer Zeit zu erreichen, je vollständiger diese Aufquellung, die auf eine Wasserbindung zurückzuführen sein dürfte, erfolgt ist, und der Fabrikant andererseits zur Erzielung eines guten Leimes mit hoher Bindekraft eine thunlichste Abkürzung des Leimkochens anstreben muß.

Dieser gemeinschaftliche Zweck der Conservirung und Auflockerung wird sowohl durch Anwendung verdünnter alkalischer Lösungen, wie durch die Anwendung von Säuren erreicht und findet seine Lösung im Kleinbetriebe durch Ueberführung des Leimgutes in Kalkmilch, im Großbetriebe durch Behandlung des letzteren mit schwefliger Säure.

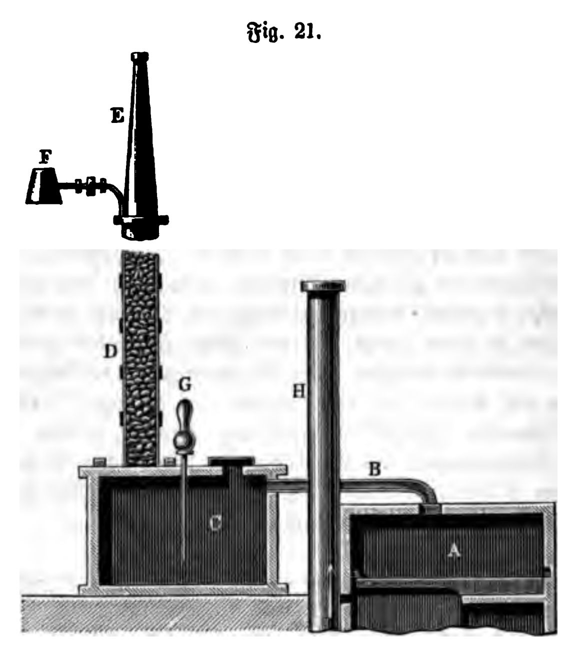
Das Kalken des Leimgutes, d. i. die Behandlung desselben im Kalkäscher, besteht in einem zwei- bis achtwöchigen Weichen (Maceriren) in mit Kalkmilch von 1 bis 2 Proc. Kalkgehalt gefüllten Gruben, wobei zu beobachten, daß die Kalkmilch, welche durch Löschen von 2 kg gebranntem Kalk mit 1 hl Wasser hergestellt wird, zeitweilig erneuert werde. Diese Behandlung hat den Zweck, das Leimgut von anhängenden Fetttheilen durch deren Verseifung mit dem Kalke des Aeschers zu reinigen, anhängende Fleisch- und Bluttheile zu lösen und das leimgebende Gewebe zu lockern und zu schwellen. Ist dies in genügender Weise erreicht, so wird der anhängende Kalk durch Eintauchen des Leimgutes in fließendes Wasser möglichst entfernt; man hängt nämlich dasselbe in Körben oder Netzen in den Fluß oder unter einen Brunnen und läßt es unter häufigem Umrühren mehrere Tage dem Einfluß des Wassers ausgesetzt. Das gewaschene Leimgut breitet man noch während zweier oder dreier Tage an der Luft aus, um den vorhandenen Rückhalt an Kalk in kohlensauren zu verwandeln, und läßt es dann, sobald es längere Zeit aufbewahrt werden soll, in Trockenräumen vollständig austrocknen. Bisweilen läßt man es dann auch, nach der eigentlichen Behandlung im Aescher, in schwächerer Kalkmilch aufbewahrt bleiben. Diese mehrfache Behandlung mit Kalk erschwert indeß seine völlige Entfernung durch das spätere Auswaschen in dem Maße, als das leimgebende Gewebe aufquillt, weshalb es vortheilhafter erscheinen dürfte, statt der Kalkmilch eine dünne Aetzlauge anzuwenden, die sich am leichtesten in der Weise herstellen läßt, daß man ein Gemisch von gelöschtem Kalk und Holzasche mit Wasser auslaugt und das Leimgut in die mit solcher verdünnter Lauge gefüllten Gruben (Aescher) einlegt. Auch ein Gemisch von 5 kg calcinirter Soda und 7,5 kg Aetzkalk in Wasser wird den Zweck der Reinigung von 150 bis 200 Centner Leimgut völlig erfüllen. In Etablissements, wo Leimfabrikation und Lohgerberei gleichzeitig betrieben werden, läßt man mit Vortheil auf das mit Kalkäscher behandelte Leimgut gebrauchte alte Lohbrühe in der Weise wirken, daß man ersteres in einem Troge, der mit solcher Flüssigkeit gefüllt ist, einige Stunden unter Umrühren macerirt. Der Milchsäuregehalt der Lohbrühe begünstigt die Entfernung des Kalkes aus dem Leimgut, und auf der Oberfläche desselben bildet sich ein schwacher Ueberzug von gerbsaurem Protëin, welcher beim späteren Verkochen als Klärungsmittel der Leimbrühe von vorzüglicher Wirkung ist. Der Verlust an Leim ist hierbei so gering, daß er dem erzielten, hellen Producte gegenüber nicht in Anschlag gebracht werden kann.

Das Schwefeln des Leimgutes ist ein erst in neuerer Zeit in Anwendung gebrachtes, und bereits 1864 von W. Gerland zur Extraction der Knochen und zur Darstellung von Knochenleim eingeführtes Macerationsverfahren, welches neuerdings von Dr. Terne in Cambridge zur Ausführung wiederum empfohlen worden ist, indem man nach Einweichen und Waschen des Leimgutes in kaltem Wasser dasselbe in geeignete Holzgefäße, die vollständig verschlußfähig sind, überführt und mit einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure behandelt. Die Dauer der Einwirkung ist je nach der Beschaffenheit des Materiales sehr verschieden und ist es allein durch Erfahrung möglich, für dasselbe je nach seiner Qualität und nach den Verhältnissen der Jahreszeit das rechte Maß einzuhalten. Der Er-

folg ist ein doppelter. Das Material liefert eine klare, beinahe wasserhelle Brühe, welche, in der Vacuumpfanne eingedampft, in Bezug auf Helligkeit und Glanz dem Leim aus dem besten Hautmaterial in Nichts nachsteht. Das Fett der gelblichen Knochen ist bedeutend heller und hat nicht den unangenehmen Geruch, welchen das Knochenfett sonst zeigt; so daß die Kosten der schwefligen Säure durch den höheren Preis des Productes reichlich ersetzt werden.

Die Einwirkung der wässerigen Lösung von schwefliger Säure ist ganz charakteristisch. Die Hauttheile und vor Allem die Flechsentheile schwellen dick auf und nehmen letztere den Glanz von Seide und die Durchsichtigkeit von Gelatine an. Der wesentliche Vortheil des Verfahrens besteht also darin, daß die leimgebenden Gewebe in Berührung mit der schwefligen Säure nicht nur gebleicht, sondern auch in den Zustand größter Lockerheit gebracht werden und somit sich sehr schnell in Leim verwandeln lassen. Die Erzeugung der schwefligen Säure erfolgt in einem zu diesem Zwecke construirten Schwefelbrennofen nach beistehender Skizze (Fig. 21). In dem Ofenraum *A*, dem Schwefelbrenner, wird Rohschwefel entzündet, so daß das sich erzeugende

Fig. 21.



schwefligsaure Gas durch das steinerne Abzugsrohr *B* nach dem Sammelreservoir *C* und von da nach dem Coakstthurm *D* gelangt. Letzterer besteht aus zwölf über einander gesetzten, mit Coaksstücken ausgefüllten Steinzeugröhren von je $^3/_4$ m Länge und einem Abzugsrohr *E*. Aus dem Reservoir *F* fließt ein langsamer Strom Wasser über die Coaksstücke nach dem Sammelbassin, und absorbirt die durch den Coaksthurm abziehenden Schwefelgase. Eine Dampfpumpe für Säuren, *G*, führt

ie gesättigte Schwefligsäurelösung aus dem Reservoir C den Leimgutfässern zu. Der Schornstein H ist für die Feuerungsanlage des Schwefelbrenners wirksam.

Das Versieden des Leimgutes. Ist das Leimgut nach dem älteren und is jetzt noch ziemlich allgemein angewendeten Verfahren des Kalkens entsprechend ereinigt und geweicht worden, so wird dasselbe nun durch Behandlung mit Wasser nter dem Einfluß von Wärme in Leim übergeführt. Die Einrichtungen hierzu estehen gewöhnlich in eisernen Kesseln mit directer oder mit Dampfheizung. Im rsten Falle sind die Kessel oberhalb 0,5 m weit, verjüngen sich dann kegelförmig bwärts bis 0,3 m. Die ganze Tiefe beträgt 0,4 m; die Wandstärke ist am Rande 5 mm, am Boden 1 cm. Um bequemer arbeiten zu können ist der Kessel o eingesetzt, daß der obere Rand etwa 3 cm über der Kesselmauer heraussteht. Der Zug der Rostfeuerung geht in der Höhe des Kesselbodens um den Kessel herum nd dann erst in den Schornstein.

Die Füllung des Kessels erfolgt in der Weise, daß man auf dem Boden, da o er in die Kesselwand übergeht, ein Sieb von Draht oder Weidengeflecht ein-egt. Letztere Siebe, welche aus starken Spähnen oder Drähten geflochten sind, erden zunächst mit einer Lage Stroh ziemlich gleichmäßig bedeckt und nun das Leimgut darauf geschichtet, bis dasselbe den ganzen inneren Kesselraum erfüllt. Ueber dasselbe gießt man sodann möglichst gleichmäßig Flußwasser in einzelnen Portionen, bis der Kessel zum dritten Theil damit gefüllt ist, rührt mittelst eines Scheites die Masse um und drückt das Leimgut möglichst fest zusammen, so daß er Kessel zu $^3/_4$ des Raumes damit erfüllt ist und giebt nun Feuer unter enselben. Sobald sich Dämpfe zu bilden anfangen, bedeckt man den Kessel mit inem hölzernen Deckel, der dieselben möglichst zurückhält, damit sie die Leimbildung er oberen vom Wasser nicht berührten Schichten des Leimgutes bewirken. Nach ngefähr zweistündigem Kochen schöpft man die trübe Leimlösung vom Leimgute b oder entfernt sie durch ein am Boden des Kessels angebrachtes Abflußrohr welches dann mit gutschließendem Holz- oder Messinghahn versehen ist), nachdem nan vorher das Feuer vermindert, und gießt frische Mengen Wasser auf, so lange ine von der Leimlösung genommene Probe noch völlig gerinnt; der letzte dünnere Absud wird zur Auflösung neuer Mengen verwendet. Das Prüfungsverfahren elbst wird in der Weise ausgeführt, daß man die Schale eines halben Eies mit er heißen Leimlösung füllt und sie auf kaltes Wasser setzt: gerinnt der Inhalt er schwimmenden Eierschale nach kurzer Zeit zu einer gelatinösen Masse, so sagt nan, er „festet", und erkennt darin den Zeitpunkt, wo man den flüssigen Inhalt es Leimkessels entleeren muß, und durch einen mit Stroh möglichst gleichmäßig elegten Spahnkorb filtrirt. Letzterer ist in dem oberen Theile eines vorher aus-ewärmten Fasses oder einer mit Blei ausgeschlagenen Kufe eingeklemmt, und hält ie gröberen Verunreinigungen der Flüssigkeit genügend zurück. Nach etwa vier-naligem Aufgießen von Wasser werden die Leimlösungen, welche sämmtlich in das-elbe Gefäß filtrirt wurden, gemischt, während der fünfte Aufguß statt des Wassers ur Behandlung neuen Leimgutes verwendet wird. Nach Beendigung der vierten Filtration pflegt man den gemischten Flüssigkeiten behufs deren vollständiger Klä-ung etwas Alaun zuzusetzen, jedoch muß die Menge, soll der Leim nicht spröde

werden und an Bindekraft einbüßen, eine möglichst geringe sein (1 bis 2 Tausendtheile der Flüssigkeit).

Von einzelnen Leimfabrikanten werden zur vollständigen Extraction des Leimgutes Kessel angewendet, Fig. 22, welche mit einem durchlöcherten Metallboden, als Einsatzboden, versehen sind, in dessen Mitte ein Rohr bis ziemlich zur Höhe des Kessels emporsteigt, so daß das unter demselben befindliche Wasser während des Kochens continuirlich emporgeschleudert und über das Leimgut gespritzt wird, wodurch eine innigere Berührung der Flüssigkeit mit dem ersteren und eine schnellere Lösung erzielt wird.

Fig. 22.



Bei einem regelmäßigen und größeren Betriebe läßt sich die soeben besprochene fractionirte Extraction in der Weise ausführen, daß man drei oder vier mit Wasser beschickte Siedekessel anwendet, durch welche man das in einem Korb oder Metallnetz befindliche Leimgut der Reihe nach passiren läßt. Man hängt es in den ersten Kessel und hebt es, sobald die Flüssigkeit damit gesättigt ist, in den zweiten Kessel u. s. w. Jeder Kessel wird nach dem Entleeren der Gallertlösung sogleich wieder mit Wasser gefüllt und die letzte schwache Lösung sofort wieder zum Auskochen der folgenden frischen Beschickung benutzt.

Wendet man statt des obigen Verfahrens direct größere Mengen von Wasser an, so daß man die Extraction des Leimgutes mit einer Abkochung zu erzielen sucht, so ist es nothwendig, daß die Flüssigkeit bis zur Leimconsistenz verdampft werde, wobei eine theilweise Zersetzung, wie sie schon bei der fractionirten Extraction nicht völlig zu umgehen ist, die nächste Folge ist.

Die Schwierigkeit beim Leimsieden liegt demnach darin, daß die bereits gebildete Gallerte sich bei der Temperatur und während der Zeit fortwährend zersetzt, welche der noch unveränderte Theil des Leimgutes zu seiner Umwandlung in Leim unumgänglich nöthig hat.

An das im Vorstehenden Mitgetheilte reihen sich einige in neuerer Zeit gemachte Vorschläge zur Erzielung guter Leimsorten. E. Hagen (die Leimfabrikation. Berlin 1871) schreibt hierüber in seiner Broschüre das Nachstehende, welches wir ohne Commentar wiedergeben:

„Wie überall, hat man auch in der Leimsiederei durch Schwefelsäure zu agiren versucht und auf diesem Wege gute Resultate erzielt. Das gereinigte Leimgut wird zu diesem Zwecke in Wasser gebracht und darin gelassen, bis sich der Beginn der Gährung einstellt. Das Gut wird nun nochmals durch Klopfen und Reiben von etwa noch vorhandenen Unreinigkeiten befreit. Sodann wird Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, bis dieses 1,035 specifisches Gewicht, also ungefähr $^1/_4$ seines Gewichts, an Schwefelsäure aufgenommen hat.

Auf $11^1/_5$ Thle. des etwas feuchten Leimguts, welches in ein Gefäß gebracht worden, werden $2^1/_2$ Thle. jener Säure gegossen und das Gefäß zugedeckt; nach 24 Stunden die Säure abgegossen, die Masse einige Male mit reinem Wasser gewaschen und dann von Neuem mit $2^1/_2$ Thln. Säure übergossen und durch Umrühren in engere Verbindung gebracht. Nach 24 Stunden wird das Gut voll-

ständig von der Schwefelsäure gereinigt und in ein anderes Gefäß gebracht, welches davon nicht weiter als bis zu $^2/_3$ gefüllt werden darf und dann mit Wasser bis zu 43° C. gefüllt wird. Das Gefäß wird zugedeckt und bleibt 24 Stunden an einem warmen Orte stehen.

Nach dieser Frist wird das Flüssige abgezogen und zum Erkalten hingestellt. Es bildet sich in diesem Zustande eine consistente Masse, welche nun weiter durch Schneiden, Trocknen rc. bearbeitet wird. Auf den Rückstand kann man nochmals Wasser bringen, welches jedoch eine höhere Temperatur haben muß, als das vorhergehende. Nach Ablauf der erst gedachten Frist wird die Flüssigkeit wie angegeben behandelt.

Dieser durch Schwefelsäure hergestellte Leim hat alle Eigenschaften des durch Sieden erzeugten Fabrikats, läßt sich wie dieser aufbewahren und versenden; nur eins muß man nicht außer Acht lassen: die Nähe von blühenden Blumen (?), auch schon der Luftzug, welcher von entferteren her über ihn hinstreicht, besetzt ihn schnell mit Schimmelbildungen und bringt ihn in ganz kurzer Zeit durch Fäulniß zur Auflösung.

Ein ganz neues Verfahren ist die Herstellung des Leims durch Chlor. Das Leimgut wird zu diesem Zwecke ebenfalls in kaltes Wasser gebracht und in demselben bis zum Beginn der Gährung belassen. Ausgewaschen wird es in ein luftdicht verschließbares Gefäß gebracht. Das Chlorwasser, mit dem es behandelt wird, stellt man wie folgt her.

Man rechnet auf je 20 Pfund Leimgut ungefähr 12 bis 13 Liter Wasser und setzt dieser Menge 1 Pfund Chlorkalk zu, welcher darin verrührt wird; hiernach werden noch 8 Pfund Salzsäure hineingebracht und ebenfalls gut darin verrührt. Das so bereitete Wasser wird auf das Leimgut gegossen und dieses mit demselben gerührt. Unter öfterer Wiederholung der letzteren Verrichtung bleiben die Substanzen 24 Stunden zusammen. Bei zartem Leimgute genügt eine einmalige Behandlung dieser Art, bei stärkerem Gute muß jedoch ein zweiter und auch wohl noch ein dritter Aufguß stattfinden, die jedesmal in der Dauer des ersten zu wirken haben. Bei jedem Wechsel dieser Art wird das Leimgut in reinem Wasser ausgewaschen.

Das vom Chlor gereinigte Gut kommt sodann in ein anderes Gefäß und wird mit Wasser von 70° C. übergossen; das Gefäß wird zugedeckt und die Temperatur seines Inhalts später stets auf irgend eine beliebige Weise auf 40 bis 45° C. erhalten.

Die Ausziehung findet in 12 bis 24 Stunden statt und wird nun durch ein Sieb getrieben. Auf den Rückstand wird Wasser von 60° C. gebracht, nach 24 Stunden abgegossen und ebenfalls durchgetrieben. Ein drittes Wasser von 70° C. wird aufgesetzt und ebenso behandelt. Endlich kommt auf die Rückstände kochendes Wasser, mit welchem sie tüchtig verrührt werden, bis eine möglichst vollständige Auflösung erfolgt ist, die man schließlich filtrirt."

In wie weit sich diese Modificationen der Leimfabrikation praktisch bewähren, ist dem Verfasser dieses Werkes nicht bekannt. Der Vollständigkeit wegen wurden dieselben aber mitgetheilt und bleibt es dem Praktiker überlassen, dieselben versuchsweise anzuwenden. Neu und von Interesse ist jedenfalls der Umstand, daß die

Leimbereitung nach diesen beiden zuletzt beschriebenen Verfahren bei Temperaturen unterhalb des Kochpunktes von Wasser stattfindet, und hauptsächlich diesem Umstande mag die Gewinnung guter Qualitäten nach den geschilderten Methoden zugeschrieben werden.

Dr. Terne hat in seiner mehr citirten Abhandlung auf die Vortheile der Leimbereitung bei niedrigem Druck und bei niederen Temperaturen besonders hingewiesen, denn es ist eine unumstößliche Thatsache, daß, je höher die Temperatur, unter welcher eine Leimbrühe erzeugt, je länger die Einwirkung der Wärme dauert, eine um so geringere Qualität des Leimes erzeugt wird, gleichviel, ob die Brühen in der Zeit der Extraction aus dem Rohmaterial oder in der Zeit der Eindampfung diesem Einflusse ausgesetzt sind. Es existirt kaum eine einzige Leimfabrik von irgend welcher Bedeutung in Amerika, die sich nicht einer Vacuumpfanne bedient. Hauptbedingungen für Erhaltung guter, starker Brühen ist daher, abgesehen von der vorbereitenden Behandlung des Materials, niedriger Druck, d. h. geringer Siedepunkt und möglichst kurze Kochzeit.

Zur Einhaltung dieser Bedingungen empfiehlt Dr. Terne einen eisernen mit Blei ausgeschlagenen Kessel *A* (Fig. 23), welcher mit einem Siebboden *D* versehen ist, auf den das Leimgut zu liegen kommt, unter dem sich die Dampfschlange *E* mit Condensationstopf *e* befindet. Das Füllen des Kessels erfolgt durch die verschließbare Oeffnung *B*, die Entleerung des Siebbodens durch die ebenfalls verschließbare Abzugsöffnung *C*. Am oberen Theile des Kessels ist, außer dem Sicherheitsventil *M* und dem Manometer *N*, ein Abzugsrohr *L* für die schwefligsauren Gase nach der Kesselfeuerung vorhanden. Die Hähne K_1 bis K_5 sind Ablaßhähne für Fett und Oel. Im Boden des Kessels sind das Dampfzuleitungsrohr *F*, der während des Kochens verschlossene Absperrhahn *G*, das Ablaßrohr *H* angebracht.

Fig. 23.



Das Dampfrohr *F* ist nur angebracht, um den Kesselinhalt schnell auf den Siedepunkt zu bringen, während die Dampfschlange dann das Sieden unterhält. Hauptbedingungen für Erhaltung guter starker Leimlösungen sind, abgesehen von

den in demselben Kessel stattfindenden vorbereitenden Behandlungen des Materials mit schwefliger Säure, niedriger Druck und möglichst kurze Kochzeit. Die Kesseleinrichtung entspricht aber allen Anforderungen, die für ein gleichmäßiges, ruhiges Kochen gemacht werden können, und bietet die Garantie, bei leichter Behandlungsweise selbst in den Händen eines nicht sehr intelligenten Arbeiters ein reines Product erzielen zu lassen.

Filtration der Leimbrühen. Dieselbe erfolgte bisher in der einfachen Form einer mechanischen Reinigung mittelst Durchgießen der Brühen durch leinene oder hanfene Gewebe. Letztere halten die trübenden Bestandtheile zurück und liefern durchsichtige Flüssigkeiten, wenn die Filtration mit der Sorgfalt betrieben wird, daß man die zuerst durchfließenden Antheile, welche gewöhnlich noch getrübt sind, so oft auf das Filter zurückgießt, bis dieselben klar durchlaufen.

Mit den erhöhten Ansprüchen der Consumenten und zumal in dem Falle, wo es sich um die Darstellung farbloser Gelatine handelt, fällt aber die Aufgabe der Klärung mit der der Entfärbung der Leimbrühen zusammen und um letztere zu erreichen, genügt die einfache Durchseihung nicht, sondern man muß sich hierzu eines besonderen Klärungsmittels bedienen. Als solches ist bereits des Alauns Erwähnung geschehen; doch ist die Wirkung dieses Mittels nur eine geringe gegenüber der durchgreifenderen Wirkung der Knochenkohle. Letztere, welche seit langer Zeit in der Runkelrübenzuckerfabrikation zur Klärung und Filtration der Rübensäfte angewendet wird, findet jetzt auch mit sehr gutem Erfolg in der Leimfabrikation Anwendung.

Die Kohlenfilter für Leimbrühen sind aus starkem Eisenblech dargestellte, mit Blei ausgeschlagene Cylinder, welche mit einem Dampfmantel umgeben sind. Jeder solcher Cylinder ist ungefähr 1,5 m hoch und 0,5 m weit und trägt ungefähr 10 cm über dem mit Ablaßhahn versehenen Boden ein Metallsieb, welches mit Sackleinwand bedeckt wird und auf welches man die grobkörnige Knochenkohle bis zu $^3/_4$ der Filterhöhe schüttet. Der das Filter umgebende Dampfmantel hat den Zweck, durch Einführung von Dampf in denselben einem Festwerden der filtrirenden Leimbrühen vorzubeugen. Die Wirkung der Knochenkohle ist eine vollständige, doch glaubt Dr. Terne, daß eine Filterpresse, wie solche z. B. von Wegelin und Hübner in Halle gebaut werden, zweckentsprechender sein würde. Die unwirksam gewordene Knochenkohle wird durch Trocknen und Ausglühen in geschlossenen Gefäßen wieder wirksam gemacht.

Die Concentration der Leimbrühen im luftleeren oder luftverdünnten Raume. Es ist in Vorstehendem mehrfach hervorgehoben worden, daß hohe Temperaturen, welchen der Leim in seiner Auflösung ausgesetzt wird, die Qualität desselben wesentlich verringern, daß es daher eine Hauptaufgabe des Fabrikanten sei, die Kochzeit abzukürzen und dahin zu streben, in kürzester Zeit möglichst concentrirte Leimlösungen zu erzielen. Es knüpfen sich an die Erreichung dieses Zweckes noch eine Reihe weiterer Vortheile. Denn je mehr Wasser man der Leimlösung im Wege des Verkochens entzieht, desto weniger Wasser enthält dieselbe, wenn sie als Gallerte zum Trocknen gebracht wird, und desto weniger hat der Fabrikant alle

jene Störungen in der Erzielung eines tadellosen Productes zu befürchten, desto länger kann er den Fabrikationsproceß, der bekanntlich in der wärmeren Jahreszeit unterbrochen werden muß, im Jahre fortsetzen. Gelingt es ihm daher, auf dem Wege der Verdampfung eine so concentrirte Leimlösung zu erhalten, daß dieselbe beim Trocknen der Gefahr des Faulens oder Schimmelns, welche mit dem Wassergehalte der Leimgallerte zunimmt, entgeht, so hat er, wenn durch dieses vollständigere Entwässern im Uebrigen die Qualität des Leims nicht vermindert wurde, einen Vortheil errungen, der die Anschaffung der Apparate, welche zur Erreichung dieses Zieles nothwendig sind, sehr bald in lohnendster Weise deckt. Wie nun bei der Fabrikation des Rohrzuckers aus Runkelrüben die Verdampfung der geklärten Zuckersäfte im luftverdünnten Raume einer Umwandlung des Rohrzuckers in Schleimzucker vorbeugt und daher die Ausbeute von krystallisirtem Zucker erhöht, so verhütet eine Verdampfung der Leimbrühen im luftverdünnten Raume eine Umwandlung des Leims in seine nicht mehr werthvollen Zersetzungsproducte Leimzucker, Leucin, Tyrosin u. s. w., denn im luftverdünnten Raume findet die Verdunstung des Wassers zwischen Temperaturen von 40 bis 60° C. statt, bei welchen eine Zersetzung des Leims nicht mehr zu befürchten steht. Diesen Zweck erreicht man durch die Anwendung von Vacuumpfannen. Schon 1864 machte W. Gerland auf die Einführung der Vacuumapparate in der Leimfabrikation aufmerksam, und in neuerer Zeit ist denselben von Dr. Terne eine besondere Empfehlung zu Theil geworden.

Die Vacuumpfannen sind geschlossene Kochgefäße mit einer Vorrichtung zur Verdünnung der Luft und zur Entfernung der aus den Leimbrühen sich entwickelnden Dämpfe.

Fig. 24 zeigt die innere Einrichtung eines solchen Apparates. Das vom Dampfkessel kommende Dampfrohr theilt sich in zwei mit Hähnen versehene Arme, von denen der innere den Dampf in das bleierne Schlangenrohr *c* leitet, der andere geöffnet wird, wenn das Innere des Apparates behufs der Reinigung ausgeblasen werden soll. Außerdem wird der Kesselinhalt durch Dampf erwärmt, welcher in den doppelten Boden *b* eintritt. Die Füllung des Apparates erfolgt durch ein besonderes Ventil; *g* ist das Glas zum Beobachten des Kochens, ihm gegenüber liegt ein zweites Glas, vor welchem eine Lampe oder Gasflamme brennt. Zum Auffüllen geringer Mengen schmelzenden Parafins, welches das Uebersteigen der schäumenden Leimbrühe verhindert und von dieser leicht wieder entfernt werden kann, ist ein Hahn *f* mit Trichter angebracht. *d* und *d* sind Barometer und Thermometer zur Bestimmung des Dampfdruckes und der Temperatur der siedenden Flüssigkeit. *m* verschließt die Oeffnung zum Ablassen des fertigen Productes.

Der Apparat steht durch ein Rohr mit dem Condensator in Verbindung, dessen Einrichtung sich aus Fig. 24 ergiebt; *i* ist das Rohr zum Einspritzen von kaltem Wasser behufs der Verdichtung des aus der Leimbrühe entwickelten Dampfes, es steht durch den Hahn *i* mit dem Rohre in Verbindung, welches das kalte Wasser aus einem Reservoir zuführt. Der Hahn *i* ist so tief angebracht, daß man ihn bequem mit der Hand stellen kann; *k* ist das Rohr, aus welchem die

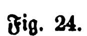


Fig. 24.

nasse Luftpumpe das warme Wasser wegholt. Es ist von einem weiteren Cylinder umgeben und ragt in diesem über die seitliche Öffnung empor, durch welche die Dämpfe aus dem Kochgefäße eintreten. Der Cylinder ist ein sogenannter Uebersteiger; übergestiegene Flüssigkeit sammelt sich darin, ohne in das Rohr *o* zu gelangen; an diesem befindet sich ein Hahn zum Ablassen der übergestiegenen Flüssigkeit. Soll der Apparat benutzt werden, so läßt man die Luftpumpe wirken, es entsteht im Innern desselben eine Luftleere, welche man an dem Fallen des Barometers *d* verfolgen kann. Oeffnet man nun den Hahn *e*, so saugt der Apparat die Leimbrühe ein, welche zum Verkochen bestimmt ist und man bewerkstelligt so die Füllung bis zur angemessenen Höhe. Dazu ist ein Standzeiger am Apparate, der in der Abbildung fehlt. Läßt man hierauf Dampf in das Schlangenrohr, so kommt die Flüssigkeit im Vacuum bald zum Sieden. In diesem Augenblicke hat sie die größte Neigung überzusteigen, was man durch Regelung des Dampfstroms und durch Einlassen von etwas Petroleum oder Paraffin aus *f* verhindern kann. Ist einmal das Kochen eingetreten, so ist die Gefahr des Uebersteigens meistens vorüber.

Sobald das Kochen beginnt öffnet man den Hahn *i* am Wasserrohre des Condensators. Da die Luftpumpe fortwährend die Luftverdünnung unterhalten hat, so bringt beim Oeffnen des Hahnes das kalte Wasser als feiner Regen in den Condensator. Die Dämpfe werden dadurch verdichtet, es entsteht aus kaltem Wasser und Dampf laues Wasser, welches durch die Pumpe weggezogen wird, zugleich mit der Luft, die durch das Wasser in den Apparat kommt, oder hier und da eindringt.

Als Luftpumpe bewährt sich eine einfache, kräftig wirkende Saugpumpe am besten.

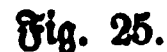
Die Consistenz der in den Vacuumpfannen zu erzielenden Leime ist je nach der Bestimmung und der Lufttemperatur sehr verschieden und lassen sich unmöglich allgemeine Regeln dafür aufstellen. Jedenfalls muß der Leim so dick eingekocht werden, daß die zu erhaltenen gelatinirten grünen Leime (fertige Leimgallert) fähig sind, geschnitten zu werden, oder, daß der zum Gießen in Platten bestimmte Leim sich leicht und in kurzer Zeit aus den Formen entfernen läßt.

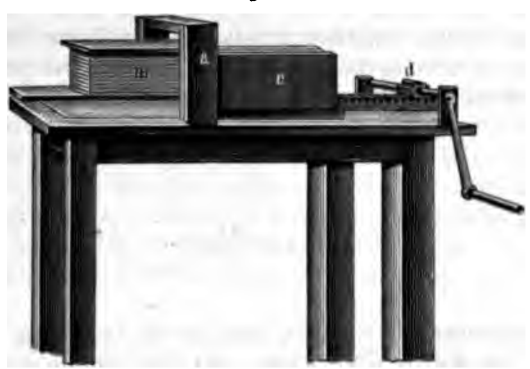
Das Schneiden des Leimes. Das Abkühlen des frischen Leimes ist ein Umstand, dem jeder Fabrikant die größte Aufmerksamkeit zu schenken hat. Der grüne Leim soll womöglich stets bei Temperaturen von 0 bis 6° C. abgekühlt werden; um dies erreichen zu können, sind die großen Leimfabriken mit Eishäusern und abkühlbaren Arbeitsräumen zu versehen. Für den zu schneidenden Leim bedient man sich metallener Formen von 3 mm starkem, galvanisirtem Eisenblech; die Höhe der Form beträgt 0,25 m, die obere Oeffnung hat 0,30 × 0,35 m, der Boden 0,29 × 0,33 m Flächenraum. Sind diese Formen mit doppelten Wandungen versehen, oder werden sie in geeignete Gefäße eingesetzt, so können sie durch kaltes Wasser leicht abgekühlt werden.

Formen aus Holz, wie sie in den meisten Leimsiedereien zur Zeit noch in Anwendung kommen, sind bei der Billigkeit und Haltbarkeit von Metallgefäßen

zu verwerfen, weil in ihnen der grüne Leim zu langsam abkühlt und zu lange auf der dessen Fäulniß begünstigenden Temperatur verharrt.

Zum Schneiden der geformten und erstarrten Leimgallerte bedient man sich zur Zeit der Leimschneidemaschine (Fig. 25). Auf einem gewöhnlichen Tische


Fig. 25.



ist ein starker Holzrahmen *a* befestigt, zwischen welchen Drähte in $1/2$ bis 1 cm Entfernung horizontal eingespannt sind, deren Bestimmung es ist, den Leim zu zerschneiden, welcher als Leimblock, aus der Form gelöst, auf einem Schlitten, welchen ein den Block enthaltender Rahmen *c* umgiebt, mittelst Kurbel und Kurbelstange *d* durch den Rahmen *a* getrieben wird. Fig. 25 stellt die Maschine mit dem bereits zerschnittenen Leimblock *m* dar. Die einzelnen Theile dieser Maschine sind theils aus Nußbaumholz, theils aus Messing hergestellt; die Drähte zum Schneiden des Leims sind aus Kupfer und müssen sehr fest und straff ausgespannt sein. Daß die Dimension des Rahmens *a* mit der Höhe und Breite des Leimblockes in Einklang stehen und Eins nach dem Anderen eingerichtet sein muß, ist selbstverständlich.

Das Trocknen des Leimes. Das Trocknen der Leimplatten findet auf Netzen statt, welche aus Bindfaden oder Eisendraht von 2 mm Dicke geflochten und auf Rahmen von 1,5 bis 2 m Länge und 0,5 m Breite mittelst Nägeln oder Eisendraht befestigt sind. Auf diesen werden die feuchten Platten, symmetrisch vertheilt, einer Temperatur von 15° bis 25° C. ausgesetzt. Höhere Temperaturen begünstigen die Fäulniß des Leimes, Winterkälte erschwert das Trocknen und begünstigt die Zersetzung des Leimes; feuchte Luft wirkt ebenso, daher alle diejenigen Leimfabrikanten, welchen die Anwendung von künstlich erwärmten Trockenräumen nicht gestattet ist, in ihrer Fabrikation auf die Herbst- und Frühjahrsmonate besonders angewiesen sind. Abgesehen von dem Mehraufwand an Zeit- und Arbeitskräften, welche das häufige Umlegen und Translociren der Leimhorden beim Eintritt wechselnder Witterungsverhältnisse beansprucht, verliert der langsam und unter ungünstigen Umständen getrocknete Leim leicht seine Form, er wird krumm und ungleich, trübe und unansehnlich, und fixirt, je länger er liegt, in um so größeren

Mengen die mechanisch auf ihn niedergeschlagenen Staubmassen, die bei eintretendem Luftzuge, wie er dem Leimtrocknen günstig ist, die Luft durchziehen. Das Product des an der Luft getrockneten Leimes bleibt ein unsicheres und somit unterliegt es keinem Zweifel, daß zumal da, wo der Betrieb mittelst Dampf ausgeführt wird, die Verwendung der abziehenden Dämpfe zur Erwärmung gut ventilirter Trockenräume, in welchen bei möglichster Raumersparniß große Massen Leim auf einmal und unter den günstigsten Umständen getrocknet werden können, sich um so mehr rentirt, als mit Einführung derselben sich jeder Leimfabrikant von den äußeren Temperaturverhältnissen unabhängig macht und sich in den Stand gesetzt sieht, die Leimfabrikation während des ganzen Winters zu betreiben.

Die Trockenräume.

Die Trockenräume sind 2 bis 3 m hohe, 10 bis 15 m lange und breite, mit Holz möglichst ausgekleidete Säle, welche, nicht allzuweit von dem Dampfkessel, den abziehenden Dämpfen durch eine dem letzteren zugeneigte Röhrenleitung, welche an den Wänden und in dem unteren Raume des Locals circulirt, den Durchgang gestatten, so daß das verdichtete Wasser bequem nach dem Dampfkessel zurückfließen kann. Parallel mit den Heizröhren und womöglich von denselben umschlossen münden am Fußboden Luftzüge ein, welche durch Schieber oder Klappen beliebig geöffnet oder geschlossen werden können; letztere entsprechen einer ebenso großen Anzahl in der Decke oder dem Gesimse der Trockenräume angebrachter Abzugsöffnungen, durch welche die von unten eintretende, im Innern des Raumes erwärmte und mit von den Leimplatten herrührender Feuchtigkeit gesättigte Luft entweichen kann. Die Leimhorden sind auf dicht über einander liegenden Lattengerüsten so aufgestellt, daß Spielraum genug für Deplacirung der ersteren geboten bleibt, ohne jedoch an nutzbarem Raume zu viel einzubüßen. Es liegt sehr nahe, daß die dem Fußboden zunächst liegenden Horden durch die eintretende trockene Luft am schnellsten austrocknen, so daß nach je 18 bis 24 Stunden dieselben entfernt und die oberen an ihre Stelle gesetzt werden können, um neuen Platz zu machen. Auch leuchtet von selbst ein, daß mit zunehmender Luftwärme die Dampfheizung geschwächt, schließlich unterlassen werden kann, so daß, wenn die äußere Lufttemperatur eine Höhe von 15° bis 20° C. erreicht hat, die Trocknung des Leimes bei völlig geöffneten Luftzügen von Statten geht. Die günstigste Lage für Trockenkammern bleibt die Nordseite, wo dann die Leimfabrikation im mittleren Deutschland bis gegen Ende Juni fortdauern und Anfang September von Neuem beginnen kann, so daß, mit geringen Unterbrechungen, nur zwei Monate des Jahres der Leimfabrikation entgehen, welche Zeit der Fabrikant zu Reparaturarbeiten und Neubauten verwenden kann. Die getrockneten Leimtafeln werden, nachdem sie den nöthigen Grad der Trockenheit erreicht, nochmals mit lauem Wasser schwach befeuchtet und dann von Neuem getrocknet, um dem Leim mehr Glanz und dadurch ein besseres Aussehen zu verleihen.

Durch E. Tucker ist ein Verfahren zum Abdampfen und Trocknen des Leims beschrieben worden, aus welchem als wesentlich hervorgehoben zu werden verdient: Man läßt die genügend concentrirte Leimlösung in einen Kessel fließen, welcher so angeordnet ist, daß die Lösung darin heiß bleibt. Ueber diesem Kessel ist eine hohle Metallwalze so angebracht, daß sie um ihre horizontale Axe gedreht werden kann und mehr oder weniger tief in die Leimlösung eintaucht. Die Walze ist durch Wasserdampf geheizt. Indem dieselbe langsam umgedreht wird, nimmt sie ununterbrochen eine Schicht Leimlösung mit in die Höhe, welche durch die heiße Walzenfläche ausgetrocknet wird und dadurch, bevor die betreffende Stelle der Walze wieder in die Flüssigkeit eintaucht, eine solche Consistenz erlangt, daß sie als endloses Blatt davon abgelöst werden kann. Dieses Blatt läßt sich in verschiedener Dicke erhalten, je nachdem die Leimlösung mehr oder weniger concentrirt ist, je nachdem die Walze sich langsamer oder schneller bewegt. Das von der Walze abgelöste Blatt ist noch weich und biegsam, die durch Zerschneiden desselben gebildeten kleinen Blätter müssen daher noch auf Bindfadennetzen getrocknet werden.

Das Gießen des Leimes,

welches da statthaft erscheint, wo die Verdampfung der Leimbrühen in Vacuumpfannen eine größere Concentration der ersteren ermöglicht, bietet den großen Vortheil gesparter Arbeit; man umgeht dabei das Auftreten lästiger Abfälle und deren Beseitigung, wie sie beim Schneiden des Leimes nicht zu vermeiden sind. Die größere Dichtheit der gegossenen Leimtafeln, bedingt durch deren geringeren Feuchtigkeitsgehalt, macht dieselben schroffen Temperaturwechseln gegenüber weniger empfindlich und so gut wie fäulnißunfähig. Endlich kann man, zur Ersparung der kostspieligen Draht- oder Bindfadennetze, den gegossenen und gehörig erkalteten Leim an dicke Eisendrähte in Tafeln gereiht den Trockenräumen zuführen, in welchen die Austrocknung bei höherer Temperatur (20 bis 30° C.) und daher in viel kürzerer Zeit erfolgen kann.

Als Gußformen für diesen Leim bedient man sich entweder solcher von verzinntem Eisenblech, oder, weil diese sich leicht werfen, aus Glasplatten gefertigter und mit angedichtetem Rahmen versehner Tische, auf welche der Leim gegossen wird. Die Glasplatten ertheilen in Folge ihrer Glätte dem Leime besonders schönen Glanz, und sind, von gehöriger Stärke gegossen, der Zerbrechlichkeit weniger unterworfen, als dünne Glasplatten aus geblasenem Glas (Fensterglas), vorausgesetzt, daß die aufgegossenen Leimflüssigkeiten nicht wärmer als 50° C. sind.

Leim aus Lederabfällen.

In neuerer Zeit sind mehrfache Vorschläge zur Verwendung von Sohlleder aus Schuhmacher- und Riemerwerkstätten zur Leimfabrikation gemacht worden, welche darauf hinausgehen, den ersteren durch Behandlung mit Aetznatronlage von 2 Procent Natrongehalt, entsprechend einem specifischen Gewicht von 1,025, die Gerbsäure zu entziehen, indem man sie 8 bis 12 Stunden lang damit in Berührung läßt. Die mittelst Durchseihen oder Auspressen, oder mit Hülfe des Centrifugalapparates von den entgerbstofften Abschnitzeln getrennte Flüssigkeit wird mit Essig oder schwacher Salzsäure neutralisirt, um die Gerbsäure frei zu machen. Um den Abschnitzeln die Gerbsäure vollständig zu entziehen, was für die nachherige Leimbereitung nothwendig ist, müssen sie nochmals mit schwächerer Lauge behandelt werden. Dann wäscht man sie gut mit Wasser, läßt sie 24 Stunden lang in ganz verdünnter Schwefelsäure (1 bis 2 Procent) und wäscht sie endlich vollständig mit Wasser, worauf sie in gewöhnlicher Weise auf Leim verarbeitet werden können.

Eine andere Vorschrift empfiehlt 100 Pfund Lederabfälle mit einer Auflösung von $1^1/_2$ Pfund krystallisirter Oxalsäure in 12 Liter Wasser eine Stunde lang auf 100^0 zu erwärmen, die Flüssigkeit dann mit 18 Liter Wasser zu verdünnen und mit einem aus 5 Pfund gebranntem Kalk hergestellten Kalkbrei zu vermischen. Die Ledermasse wird dadurch pulverig, durch ein Sieb gerieben und hierauf in noch feuchtem Zustande 3 bis 4 Wochen lang der Luft exponirt, bis alle Gerbsäure zerstört, d. h. die Masse hell geworden ist. Man wäscht dann den Kalk mittelst Wasser und Salzsäure aus, und behandelt den Rückstand wie gereinigtes Leimgut; er soll dann 90 bis 105 Pfund Leim liefern. — Die Praxis hat zu entscheiden, welche von diesen Methoden die empfehlenswerthere ist.

Darstellung von Kernleim.

Mit dem Namen Kernleim bezeichnet der Verfasser dieses diejenige wasserarme Leimsubstanz, welche nach einer der folgenden Verfahrungsweisen aus Leimbrühen beliebiger Concentration gewonnnen werden kann und als Rohmaterial zur Darstellung reiner Leimsorten oder als Kernleim in Substanz verwerthbar ist. Die Darstellungsweise dieser Leimsorte gipfelt in folgenden Verfahrungsweisen:

Es ist ein bekannte Sache, daß gewisse Salze, und auch absoluter Alkohol, den Leim aus seiner Auflösung abscheiden. Diese Ausscheidung des Leimes beruht aber nicht auf einem Unlöslichwerden desselben in Wasser, sondern auf einer einfachen Wasserentziehung oder, was allerdings parador klingt, auf einer Austrocknung auf nassem Wege.

In dieser Weise entwässernd wirken vor allen Dingen: schwefelsaures Ammoniak, Bittersalz, unterschwefligsaures Natron, Glaubersalz, Zink-, Eisen-, Kupfer-, Manganvitriol, Alkohol. Ausgeschlossen von dieser Wirkung sind: Kochsalz (überhaupt alle Chloride), Salpeter und salpetersaure Salze im Allgemeinen, Potasche, Soda, Salmiakgeist, Aetzkalien, Säuren, organische Salze.

Der Fabrikant, welcher dieses liest und sich mit dem Wesen dieser Austrocknung vertraut machen will, wird am besten folgende Versuche ausführen:

1) Man löst schwefelsaures Ammoniak oder unterschwefligsaures Natron in möglichst wenig Wasser, stellt sich also eine ganz concentrirte Lösung dieser Salze her. Sodann schmilzt man etwas Leimgallerte in einem Gefäß über Dampf oder warmem Wasser, und gießt die Salzlösung hierauf in die geschmolzene Gallerte unter stetem Umrühren mit einem Stäbchen. Der Leim gerinnt sofort, sobald eine genügende Menge Salzlösung zugeführt ist, zu einer elastischen, in der Kälte gummiartigen Masse, welche in dieser geronnenen, d. h. wasserarmen Form nicht mehr fault.

Legt man diese ausgesalzene Gallerte in reines Wasser, so quillt sie nach einigen Stunden wieder auf, ohne an Bindekraft irgend welche Einbuße erfahren zu haben. — Schmilzt man die ausgesalzene Masse, welche noch ungefähr 18 Proc. Feuchtigkeit enthält, mit frischer Leimgallerte von 80 bis 90 Proc. Wassergehalt zusammen, so erhält man eine schwer faulende, leicht lösliche, halbweiche Leimsorte, derjenigen gleich, welche von der Fabrik des Herrn Stalling in Pieschen bei Dresden als Tuchmacherleim fabricirt und verkauft wird, und in welcher neben 2,5 Proc. schwefelsaurem Ammoniak noch 53,5 Proc. Wasser enthalten sind. — Das salzhaltige Wasser, aus welchem der geronnene Leim genommen wurde, liefert, wenn es verdampft, das Salz in unveränderter Form, welches man vorher gelöst hatte. — War der Leim oder die Leimgallerte durch Auskochen von Leimgut über freiem Feuer dargestellt worden, so daß sich, wie es gewöhnlich geschieht, ein Theil des Leimes zersetzt und in Leimzucker verwandelt hatte, so geht dieser Leimzucker, der die Bindekraft des Leimes beeinträchtigt, in das Salzwasser. Daher kommt es, daß der Leim durch das Aussalzen an Bindekraft nicht nur nichts verliert, sondern sogar gewinnt.

2) Man verschafft sich einen wasserdichten Holzkasten (Eisengefäße sind zu vermeiden) mit niedrigen Wandungen. Den Boden dieses Kastens bestreut man mit einer etwa 1 cm hohen Schicht von schwefelsaurem Ammoniak, oder Bittersalz, oder unterschwefligsaurem Natron, oder gestoßenem Glaubersalz, breitet darüber ein feuchtes Leinentuch und legt auf letzteres Leimgallertetafeln, wie man sie auf die Horden legt, überdeckt diese wieder mit feuchter Leinwand, und streut darauf wieder eine Schicht desselben Salzes, das man auf den Boden des Kastens gestreut. Nachdem in dieser Weise vorbereitet der Inhalt des Kastens einige Stunden sich selbst überlassen ist, bemerkt man, wenn man den letzteren etwas schief stellt und an der tiefer liegenden Stelle eine kleine Oeffnung in dem Boden oder der Wand angebracht hat, aus letzterer das Austropfen einer ganz concentrirten Salzauflösung. Nach Verlauf von 12 bis 18 Stunden hört dieses Abtropfen auf. Man entfernt hierauf die obere Leinwanddecke sammt darauf

liegenden Salzresten und findet nun die Leimtafeln soweit entwässert, daß sie in der Sonnenwärme, ohne zu schmelzen oder zu faulen, vollends schnell trocken werden und im Winter auf luftigen Böden eben so schnell die letzte Feuchtigkeit verlieren. In dieser Erscheinung liegt die Möglichkeit der ganzjährigen Leimfabrikation ohne Anwendung von Trockenräumen oder Vacuumpfannen.

Verfolgt man diese Versuche mit der Wage in der Hand, so resultiren folgende Zahlenwerthe: Der ursprüngliche Wassergehalt der Leimgallerte variirt, je nachdem derselbe bei ihrer Darstellung mehr oder weniger verdampft wurde, zwischen 72 bis 93 Procent. Der lufttrockene Leim enthält 12 bis 15 Procent Wasser, welche er erst bei 100° C. getrocknet völlig verliert. Es sind also durch das Trocknen der Leimgallerte 60 bis 80 Procent zu entfernen, um festen, harten Leim zu erhalten. Die Leimgallerte schmilzt je nach ihrem Wassergehalt bei 25 bis 32° C.; längere Zeit bei 22 bis 25° C. erhalten, fängt sie an zu faulen. Bei 0° gefriert dieselbe und verliert an Bindekraft. Enthält die Leimgallerte nur noch 25 Proc Wasser, so ist sie gummiartig elastisch, fault nicht mehr, schmilzt erst bei 90 bis 100° C. und kann demnach ohne Gefahr in der Sonnenwärme getrocknet werden; sie gefriert erst bei — 4° C., verliert aber beim Gefrieren nicht mehr an Bindekraft. Durch das Aussalzen wird aber der Wassergehalt der Leimgallerte auf 25 bis 30 Proc. herabgebracht. Beim Aussalzen in der Wärme, wie Versuch 1 beschrieben, enthält der Leim nur noch 18 Proc. Wasser. Die Salzlösungen können durch Verdampfen des aus dem Leim aufgenommenen Wassers wieder fest gemacht und das gewonnene Salz von Neuem zur Arbeit des Aussalzens verwendet werden.

Mängel des Verfahrens. — Der Leim verliert durch das Aussalzen an Durchsichtigkeit und nimmt ungefähr 3 bis 6 Proc. der Salze in sich auf. Das darin enthaltene Salz wird also als Leim mit verkauft und bezahlt. Wenn nun auch die Bindekraft des Leimes durch diesen Salzgehalt, wie zahlreiche Versuche gelehrt, nicht im Mindesten leidet, so muß doch das Publicum an diesen trüben Leim erst gewöhnt werden. Da aber der russische Leim auch trüb und doch beliebt ist, so kommt es nur darauf an, dem Kinde einen passenden Namen zu geben, um es mit diesem in die Welt einzuführen, und ich empfehle den Namen: Kernleim.

Für die Fabrikation der weißen Gelatine hat sich das Aussalzen, sowie die Entwässerung mit Alkohol, den man durch Destillation immer wieder gewinnen könnte, nachdem man Gelatinetafeln vorher darin trocknete, nicht bewährt, weil das Product trüb erscheint. Doch haben mich Versuche belehrt, daß, wenn man die durch Alkohol entwässerte Gelatine in einen auf 65° C. geheizten Raum bringt und trocknet, dieselbe klar und durchsichtig wird.

Vortheile des Verfahrens. — Das Aussalzen des Leimes macht den Fabrikanten von dem Klima unabhängig und gestattet ihm, das ganze Jahr hindurch zu arbeiten. Das Salz, welches zum Aussalzen diente, wird bei rationeller Arbeit fast vollständig wieder erhalten. Das Salz, welches im Leim bleibt, wird als solcher sehr gut bezahlt, ohne die Bindekraft zu gefährden. Der Leim wird durch das Aussalzen von allen den löslichen Stoffen befreit, welche seine Binde-

kraft schädigen. Dünne Leimbrühen, welche nicht mehr fest werden, aber noch viel Leim enthalten, werden durch Einschütten eines der genannten Salze entleimt; d. h. der gelöste Leim scheidet sich aus und kann zur Fabrikation wieder Verwendung finden, indem man ihn einfach in Wasser aufquillt. Die Calculation muß hier lehren, bis zu welchem Grade der Verdünnung der Leimbrühen der gewonnene Leim noch die Verdampfungskosten der erhaltenen Salzlösung deckt. Hieraus ergiebt sich, ob das Aussalzen dünner Leimbrühen eine Ersparniß in der Fabrikation bedingt. Die Nähe der Leimfabriken wird durch das Verfahren des Aussalzens für die Umgebung weniger unangenehm bemerkbar.

Welches von den Salzen angewendet werden soll, das wird durch die Lage der Fabrik bedingt. Schwefelsaures Ammoniak liefern die Gasfabriken, Glaubersalz und unterschwefligsaures Natron die Sodafabriken, Bittersalz viele Salinen. Jedes dieser Salze wirkt fast gleich, am langsamsten das Bittersalz, aber der Leim hält davon auch weniger zurück und wird etwas durchsichtiger.

Die Vitriole bleiben von der Verwendung ausgeschlossen.

Das Verfahren bietet demnach dem Leimfabrikanten Gelegenheit, in denjenigen Fällen, in welchen die Jahreszeit oder Witterungsverhältnisse die Trocknung des Leimes nicht gestatten, trotzdem die Leimbereitung fortsetzen zu können, indem durch das Aussalzen ein Conservirungsmittel des Leimes geboten ist, welches, wo es sich nicht um die Darstellung von Luxusleimen handelt, wohl Berücksichtigung erfahren kann.

Darstellung von Knochenleim (Gelatine).

Mit der Einführung der schwefligen Säure in den Leimfabrikationsbetrieb ist für die Fabrikation des Knochenleims, besonders die Gewinnung der farblosen Leime (Gelatine), eine neue Epoche zu verzeichnen, und es dürfte kaum ein Verfahren geben, welches demselben in der Erzielung guter Leimqualitäten und in der Vermeidung an Verlusten durch theilweise Zersetzung der Leimsubstanz an die Seite zu setzen wäre.

Die bisherigen Methoden der Knochenleimbereitung hatten entweder die Darstellung der „Rohgelatine" im Auge, behufs deren Gewinnung den Knochen durch verdünnte Salzsäure die darin löslichen Kalkverbindungen entzogen und nun ein knorpelähnlicher Rückstand, „Rohgelatine", erzielt wurde, oder das Ausschmelzen des Leimes aus der Knochensubstanz erfolgte unter Anwendung von Dampf höherer Spannung, und dann hinterblieben die Kalksalze in den als Düngemittel verwerthbaren gedämpften Knochen.

Die Herstellung von Rohgelatine wird gewöhnlich in der oben Seite 40 beschriebenen Weise behufs Reinigung, Zerkleinerung und Extraction der Knochen unter Anwendung verdünnter Salzsäure ausgeführt und das erhaltene, durch mehrere Tage an der Luft gebleichte Product mit der 30fachen Menge Wasser 8 bis 10 Stunden lang aufgekocht und während dieser Erwärmung der Flüssigkeit zeitweilig 40 bis 50 g Alaun, zur vollständigen Entfernung der Fetttheile, zugefügt.

Nachdem die so erhaltene Leimlösung durch Leinwandtücher filtrirt worden, bringt man den zehnten Theil ihres Volumens gesättigten, schwefligsauren Wassers, d. i. Wasser mit schwefligsaurem Gas gesättigt, hinzu und filtrirt die Flüssigkeit, nachdem sie völlig gebleicht, durch Leinwandtücher in die Leimformen, von welchen aus sie als Leimgallert in die Schneidemaschine und von da nach den Trockenräumen gelangt.

Diese in Deutschland zur Zeit noch übliche Art der Gelatinefabrikation läßt das oben geschilderte Verfahren der directen Behandlung mit schwefligsaurem Wasser, also der Extraction und Maceration der Knochen mit derselben, weit hinter sich und darf letzteres, nach den vorliegenden Mittheilungen des Dr. Terne ausgeführt, wohl dazu angethan sein, das deutsche Extractionsverfahren mit Salzsäure völlig zu verdrängen. Man bedient sich dann der Fig. 21 u. 23 dargestellten Apparate, der Kohlenfilter und der Vacuumpfannen, um ein Product zu erzielen, welches in Qualität und Ausbeute als das bis jetzt vollkommenste erscheint. Die Gewinnung des Knochenfettes erfolgt dann entweder in dem Extractionsapparate (Fig. 23) und in der oben geschilderten Weise, oder es geht der Knochenextraction mit schwefliger Säure, wie dies in neuerer Zeit vorgeschlagen, eine Entfettung mittelst Steinkohlenbenzin voraus. Man bewerkstelligt dieselbe in der Weise, daß man die in einem eisernen Kessel erzeugten Dämpfe von Benzin durch stehende eiserne Cylinder streichen läßt, in welchen sich das zerkleinerte Knochenmaterial aufgespeichert befindet, so daß der in diesen Cylindern sich verdichtende Benzindampf die Fettsubstanz aus den Knochenzellen löst und in flüssiger Form als fetthaltiges Benzin aus den Cylindern abfließt. Die entfetteten Knochen werden dann, zur Entfernung des abhärirenden Benzins, kurze Zeit mit Wasserdampf erhitzt und gelangen nun zur Extraction mit schwefligsaurem Wasser in der oben angegebenen Weise in das beschriebene Extractionsgefäß.

Darstellung von Dampfleim.

Vor fünfzehn Jahren hielt man die Extraction der Knochen mittelst Wasserdampf unter höherem Druck behufs der Gewinnung sogenannten Dampfleimes für eine allen Anforderungen der Praxis entsprechende Leimfabrikationsmethode. Man glaubte, daß die leimgebende Substanz der Knochen durch Wasserdampf erweicht, gelöst oder geschmolzen werde und daß das erzielte Product eine concentrirte Lösung reinen Knochenleimes sei. Die Erfahrung hat indeß gelehrt, daß das Dämpfen der Knochen zwar eine Lösung der organischen leimgebenden Substanz bedinge, daß aber das erzielte Product, der grüne Leim, sehr reich an zersetzter Leimsubstanz ist und daß das getrocknete Product in Bezug auf seine Bindekraft sowie in Betreff seines Aussehens hinter allen anderen Leimsorten steht. Jetzt weiß man, daß Wasserdampf, längere Zeit mit organischer Knochensubstanz in Berührung, letztere theilweise zerstört und zum Nachtheil der Klebkraft des Leimes in Leimzucker, Leucin, Ammoniak und andere Stoffe zerlegt, deren Entstehung für den Leimfabrikanten einen Verlust bedingt.

Um Dampfleim darzustellen füllt man die gewaschenen, noch feuchten Knochen [illegible] mit mehreren durchlöcherten Senkböden versehenen Holzbottich, der mit gut [illegible]endem Deckel und am Boden mit einer Abzugsöffnung versehen ist. Nachdem [illegible] dämpfenden Knochen auf den Senkböden des Bottichs vertheilt, wird durch [illegible] Deckel des letzteren angebrachte Oeffnung Dampf eingeleitet, dessen sich verdichtender Antheil aus einer Oeffnung entweicht, die sich etwa 8 cm über Boden des Bottichs befindet. Kurze Zeit nach der Einwirkung des Dampfes [illegible] flüssige Leimgallert aus dem Abflußrohre, die gewöhnlich so concentrirt ist, [illegible] sogleich in die Formkästen gelassen werden kann. Tritt keine Gallert mehr [illegible] so öffnet man den Bottich und bringt die Rückstände in kupferne Kessel, wo [illegible]ter Kochen und Umrühren allmälig auf Leim verarbeitet werden.

Wendet man Dampf von höherer Spannung und höherer Temperatur an, [illegible] die Extraction der Knochen zwar eine vollständige, das Product aber um so [illegible]er und geringwerthiger, je höher die Dampfspannung war.

Der Tuchmacherleim von Stalling in Pieschen, welcher vor mehreren Jahren gerühmt wurde, ist ein solcher ausgesalzener Dampfleim von dunkler, grün[illegible]er Farbe in undurchsichtigen, den Asphaltziegeln ähnlichen Blöcken dargestellt.

Flüssiger Leim.

Die schon im Eingang besprochene Eigenschaft der concentrirten Essigsäure [illegible] der verdünnten Salpetersäure, der Gelatine die Fähigkeit zu erstarren zu [illegible]ehmen, ohne deshalb die Klebkraft derselben aufzuheben, hat zur Darstellung [illegible] fabrikmäßigen Gewinnung des flüssigen Leimes Veranlassung gegeben, worüber [illegible] Dumoulin die ersten Vorschriften vorliegen. Nach Dumoulin wird der [illegible]ssige und unveränderliche Leim (colle liquide et inalterable) bereitet, indem [illegible] 1 kg kölnischen Leim im Wasserbade in 1 Liter Wasser auflöst und dann nach [illegible]ndigter Lösung nach und nach 200 g Salpetersäure von 36° B. hinzusetzt. Es [illegible]folgt Aufbrausen und Entwickelung von salpetrigsaurem Gas, worauf man, nach[illegible] alle Salpetersäure zugesetzt ist, das Gefäß erkalten läßt. — Die von v. Feh[illegible]g ausgeführten Analysen verschiedener Sorten flüssigen Dampfleimes, dessen [illegible]ere Sorten erst bei gelindem Erwärmen durch Einsetzen der Gläser in heißes [illegible]asser flüssig werden, dessen geringere Sorten aber schon bei gewöhnlicher Tem[illegible]ratur flüssig sind, ergeben folgende Resultate:

Sogenannter russischer Leim, welcher weiß, undurchsichtig wie der russische [illegible] und bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich fest ist, enthält:

35,6	Proc.	trockne Leimsubstanz,
4,1	„	Asche (hauptsächlich schwefelsaures Bleioxyd),
1,4	„	Salpetersäurehydrat,
58,9	„	Wasser.

Zu seiner Nachahmung werden 100 Theile kölnischer Leim in 100 bis [illegible]0 Theilen warmem Wasser aufgeweicht und dann 5,5 bis 6 Theile einfaches

Scheidewasser nach und nach zugemischt, worauf man, zur Ertheilung der weißen Farbe, 6 Theile fein geriebenes, schwefelsaures Bleioxyd hinzusetzt.

Heller Dampfleim enthält:

27,0 Proc. trocknen Leim,
1,9 „ Asche,
2,5 „ Salpetersäurehydrat,
68,6 „ Wasser

und wird dargestellt, indem man 100 Theile Kölner Leim mit 200 Theilen Wasser vermischt und 1,2 Theile Scheidewasser zusetzt.

Dunkler Dampfleim enthält:

35,5 Proc. trocknen Leim,
3,5 „ Salpetersäurehydrat,
61,0 „ Wasser,

und kann aus 100 Theilen festem Leim, 140 Theilen Wasser und 16 Theilen Scheidewasser erhalten werden. Dieser flüssige Leim zeigt beim Leimen eine größere Festigkeit, als der nach Dumoulin's Vorschrift bereitete. Einen noch vorzüglicheren flüssigen Leim, als der ist, welchen man durch Behandlung festen Leimes mittelst Salpetersäure erhält, gewinnt man, indem man wasserhelle Gelatine oder guten Kölner Leim im Wasserbade mit einer gleichen Quantität starkem Essig, ein Viertheil Alkohol und ein klein wenig Alaun auflöst. Unter dem Einfluß des Essigs behält dieser Leim auch im kalten Zustande seine flüssige Form bei. Er ist sehr bequem durch seine leichte Verwendung und vorzügliche Haltbarkeit, und wird zumal von Fabrikanten falscher Perlen, sowie zum Festkitten von Perlmutter, Horn u. s. w. auf Holz und Metall verwendet.

In neuerer Zeit ist von Puscher der Zuckerkalk als Binde- und Lösungsmittel von Leim behufs Anfertigung von flüssigem Leim empfohlen worden. 1 Theil Meliszucker in 3 Theilen Wasser gelöst und mit $1/4$ Theil gelöschtem Kalk versetzt, das Gemisch auf 60 bis 80° C. erwärmt und während einiger Tage sich selbst überlassen, liefert nach der Filtration eine dem Gummischleim ähnliche Masse. Quillt man in 12 bis 15 Thln. dieser Zuckerkalklösung 1 Thl. guten Leim während 24 Stunden auf und erwärmt sodann auf 50° C., so löst sich der letztere rasch auf und liefert einen flüssigen Leim, der sich besonders durch größere Bindekraft auszeichnet, als der mit Säuren verflüssigte, welcher durch diese Behandlung stets an Bindekraft einbüßt. Da aber der flüssige Zuckerkalk-Leim stark alkalisch ist, so lassen sich Farben, wie Chromgelb, Pariserblau, Zinkgrün, Carmin und Farbholzlacke, weil diese durch alkalische Lösungen zerstört werden, mit diesem Leime nicht auftragen.

Die Bindekraft des Puscher'schen Zuckerkalkleimes beträgt $3/8$ derjenigen eines guten Tischlerleimes.

Auch ein Gemisch von Leimlösung (3 Thle. Leim auf 8 Thle. Wasser) mit $3/4$ Thln. Zinkvitriol und $1/2$ Thl. Salzsäure auf 80 bis 85° C. erwärmt, soll eine flüssig bleibende Leimlösung von vorzüglicher Bindekraft liefern, und sich zumal auch zum Kitten von Glas, Porcellan u. s. w. besonders verwerthbar erweisen.

Fischleim.

Die Schwimmblase mehrerer Fische aus der Familie der Störfische (Sturioni) t unter dem Namen Hausenblase (Ichthyocolla, colla piscium) sehr ver-te Verwendung. Die Fische, von welchen man die Hausenblase gewinnt, sind r- und Flußbewohner, und unter ihnen sind es vorzüglich folgende:

der gemeine Stör (Acipenser sturio L.), blaugrau, 6 bis 18 Fuß lang, bis 1000 Pfund schwer; in allen europäischen Meeren (auch in den Lagunen Venedig), in der Nord- und Ostsee, von wo er in die Elbe bis Magdeburg, ie Weser bis Hameln, in den Rhein bis Coblenz kommt; in der Donau geht is Ulm hinauf;

der Esther oder Ossate der Russen (A. Güldenstädtii), 5 Fuß lang, t sich im Caspischen und Schwarzen Meer und in den einmündenden Flüssen;

der Hausen, Bieluge der Russen (A. huso), 5 bis 24 Fuß lang, 45 bis Pfd. schwer, liefert $^1/_{10}$ Pfd. Hausenblase; kommt im Caspischen und Schwar-Meere vor und wird vorzüglich in der Wolga gefangen;

der kleine Stör (A. Ruthenus), 2 bis 3 Fuß lang, 15 bis 25 Pfd. er, findet sich im Caspischen und Schwarzen Meere und im Arktischen Ocean ist später in mehrere Binnenseen verpflanzt; er ist der verbreitetste der Störe.

Zur Gewinnung der Hausenblase weicht man die Schwimmblase dieser Fische Wasser ein, bis sich die äußere Haut von der inneren trennen läßt, wäscht sie und legt sie zum Trocknen an die Luft, aber so, daß die innere, silberweiße embran nach oben kommt, dann bringt man sie als

1. Blätterhausenblase,

2. Ringel- oder Klammerhausenblase in Form von Ringen oder feisen,

3. Bücherhausenblase in mehrfach in einander gefalteten Blättern in n Handel.

Die Güte derselben wird vorzüglich durch ihre Farbe, durch ihre irisirenden genschaften beim durchscheinenden Lichte, und durch ihre gänzliche Auflöslichkeit kochendem Wasser bestimmt, nachdem sie vorher in kaltem Wasser erweicht ist. ießt man ihre Lösung in eine säurehaltige Flüssigkeit, so gerinnt sie in langen den, welche dann wie ein Netz die in der Flüssigkeit enthaltenen Schleimtheile schließen und abscheiden. John fand in der Hausenblase 70 Proc. leimgebende bstanz, 2,5 Proc. unlösliche Theile und 7 Proc. Wasser; der Rest besteht aus deren organischen Stoffen und Salzen.

Die Verwendung des Fischleimes als Bindemittel beschränkt sich mit der tschreitenden Vervollkommnung der Leimindustrie immer mehr, so daß er nur h untergeordnet zur Appretur von Seide und zum Klären gegohrener Flüssigen (des Weines oder Bieres) gebraucht, aber auch hier, sowie bei der Darlung von Gelées, zur Nachahmung echter Perlen, zur Bereitung des englischen asters u. s. w. durch die besseren Gelatinesorten verdrängt wird.

Elastischer Leim.

In neuerer Zeit ist von Sallemin ein Verfahren bekannt gemacht worden, Leim durch Vermischung mit Glycerin elastisch und haltbar zu machen. Man läßt zu diesem Zwecke Tischlerleim in Wasser erweichen und zergehen, und erwärmt im Wasserbade so lange, bis das Gemisch ganz dick wird, worauf man das gleiche Gewicht des verwendeten Leimes an Glycerin zusetzt, das Gemisch gut umrührt und bis zur Verdunstung des Wassers erhitzt. Nach dem Ausgießen der Masse in Formen oder auf Marmorplatten erstarrt dieselbe zu einer elastischen Substanz, welche zur Anfertigung von Schwärzwalzen für Buchdrucker, von Stempeln und zum Abformen von Gegenständen für die Galvanoplastik empfohlen wird.

Künstliches Elfenbein.

Mayall empfiehlt zur Anfertigung desselben für photographische Zwecke Leim- oder Gelatinefolien in gewöhnlichem Zustande in ein Bad von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde zu tauchen und längere Zeit, behufs der Verbindung des Leims mit der Thonerde, darin liegen zu lassen. Man nimmt sie dann heraus und läßt sie trocken und hart werden, worauf man sie nach dem beim Poliren des Elfenbeins angewendeten Verfahren weiter zurichtet und polirt. Ebenso soll eine Mischung von Knochenmehl und Leim oder Eiweiß, zu gleichen Theilen angewendet, und durch Walzen oder Pressen in die geeignete Form gebracht, das Elfenbein ersetzen.

Leimsorten.

Die im Handel auftretenden Leimsorten sind vorwaltend folgende:

1. Tafelgelatine (in Frankreich grenetine) aus den Häuten junger Thiere und ungetrockneten Kalbsknorpeln gewonnen.

2. Heller Leim; erstes und wenigst gefärbtes ungebleichtes Product der Lederleimfabrikation, oder zweites Product der Gelatinebereitung.

3. Knochen- oder Hornleime, durch Extraction der Knochen mit Salzsäure dargestellte, durch schweflige Säure gebleichte Gelatine.

4. Flanderscher Leim, blaßgelb, sehr dünn und ziemlich durchsichtig; von gelberer Farbe ist der holländische Leim.

5. Englischer Leim in dicken, gegossenen, viereckigen, tiefgelb gefärbten Blättern.

6. Leim von Givet, durchsichtig, röthlich, zerbrechlich, in Wasser leicht löslich und durch Kochen leicht die Bindekraft verlierend, von muschligem Bruch.

7. Pariser- oder Hutmacherleim, braun, undurchsichtig, klebrig, leicht feucht werdend, in Lösung übelriechend.

8. Knochenleim (Dampfleim), leicht feucht werdendes, sehr geringes, mißfarbiges Product.

9. Flüssiger Leim.

10. Pergamentleim.

11. Mundleim, ein mit Citronenessenz parfümirter Pergamentleim.

12. Fischleim.

Obgleich die guten Leimsorten, z. B. der feine weiße Knochenleim, den ordinären Elsasser Leim, den deutschen Leim, den Givet und andere um mehr als das Gleiche im Preise übersteigen, so ist doch erwiesen, daß die billigeren Gattungen in der Wirklichkeit theurer sind, als die höher im Preise stehenden. Wenn man z. B. 1 kg feinen Knochenleim zum Preise von 1 Fr. 90 Cent. mit 1 kg deutschen Leim, der nur 1 Fr. 30 Cent. kostet, vergleicht, so findet man, daß ersterer durch eine 24stündige Maceration in kaltem Wasser 10 kg Gallerte giebt, während der andere nur 6 kg liefert. Die Gallerte des ersten Leimes kostet also nur 19 Fr. pro 100 kg, während die andere auf 21 Fr. 66 Cent. zu stehen kommt, woraus sich ein Unterschied von 14 Procent zu Gunsten der ersten Gattung herausstellt.

Prüfung des Leimes.

Bei der Vielseitigkeit der im Handel auftretenden Leimsorten und bei der Unsicherheit ihrer Beurtheilung nach äußerem Ansehen, Farbe, Glanz u. s. w. erschien es gerechtfertigt, Methoden aufzustellen, welche den Consumenten in den Stand setzten, die Leistungsfähigkeit des Leimes als Bindemittel und mit dieser den wahren Werth des letzteren bestimmen zu können. Das älteste und primitivste, in der Praxis aber noch immer maßgebendste Verfahren ist die sogenannte Leistenprobe. Dieselbe besteht darin, daß man sich eine Lösung des zu prüfenden Leimes in üblicher Weise so herstellt, wie sie zum Leimen von Holz gebraucht wird, daß man zwei Brettstücken an ihrer schmalen Seite zusammenleimt, dann durch Schrauben aneinander preßt und nun mehrere Tage die verbundenen Stellen trocknen läßt. Nach Ablösung der Schraube und erfolgter völliger Trocknung der geleimten Fugen wird das eine der Bretter in einen Schraubstock gespannt, so daß die geleimten Flächen außerhalb desselben liegen, und auf die andere freie Brettfläche kräftige Schläge geführt, bis die Bretter getrennt sind. Je nachdem nun bei dieser gewaltsamen Zerreißung der Bretter die Leimfuge mehr oder weniger zum Vorschein kommt, die geleimten Flächen also bloßgelegt werden, beurtheilt man die Güte des Leimes. Je mehr Holz an der Leimfuge haftet, je weniger dieselbe bloßgelegt ist, desto höher ist die Bindekraft des Leimes gewesen.

Diese Methode setzt zunächst eine rationelle Bereitung der Leimlösung voraus und gerade hierin sind die Praktiker vielfach unerfahren. Zur Darstellung

einer gut bindenden Leimlösung ist das Leimkochen völlig zu vermeiden. Um sich erstere herzustellen und um überhaupt von irgend einer Leimqualität den günstigsten Effect zu erzielen, ist das Kochen des Leimes ganz überflüssig und dem Producte schädlich. Rationell verfährt man zur Darstellung einer brauchbaren Leimlösung in folgender Weise: Man legt die Leimtafeln, wie sie sind, unzertheilt, in Schalen mit kaltem Wasser von 10 bis 15° C. und läßt sie 24 Stunden darin aufquellen. Nach dieser Zeit werden die aufgequollenen Tafeln aus dem Wasser gehoben und nun in dem Leimgefäße (Leimtopf) bis auf 50 bis 60° C. erwärmt; die Leimgallerte schmilzt und liefert nun, ohne weiteren Wasserzusatz, ein ganz kräftig wirkendes Bindemittel, wenn die Flüssigkeit warm auf die zu leimenden Flächen aufgetragen wird.

Hat man den trocknen Leim vorher gewogen und legt man die aufgequollene Tafel dann wieder auf die Wage, so erzielt die Gewichtszunahme die Menge des aufgesaugten Wassers. Je mehr der feste Leim Wasser aufzunehmen, Wasser aufzusaugen vermag (in gleichen Zeiträumen), desto größer ist seine Bindekraft. Guter Leim nimmt während 24 Stunden das Sechs- bis Zehnfache seines ursprünglichen Gewichtes im Wasser zu; eine Leimtafel von gutem Leime, im Gewicht von 10 g, muß demnach, nach 24stündigem Liegen in Wasser, 70 bis 100 g wiegen. Je mehr das Gewicht der aufgequellten Tafeln von diesem Werthe zurückgeht, desto schlechter ist der Leim, desto weniger Leimsubstanz ist vorhanden. Diese Probe ist, der Ansicht des Verfassers nach, die vorläufig sicherste, zugleich einfachste und am leichtesten zu controlirende. Es sind vor mehreren Jahren andere Leimprüfungsmethoden in Vorschlag gebracht worden: Die Weidenbusch'sche Leimprobe beruht auf der Prüfung der Zerreißbarkeit mit Leimlösung getränkter Gipsstäbchen, die Lipowitz'sche Leimprobe auf der Belastungsfähigkeit der Leimgallert mittelst durch Gewichte beschwerter Metallblättchen, die Risler-Beurat'sche Leimprobe beruht auf der Bestimmung der Leimsubstanz durch Tanninlösung. Alle diese Proben, so werthvoll sie erscheinen, leiden an der Schwierigkeit einer leichten und sicheren Verwerthbarkeit in der Hand der Gewerbetreibenden: Tischler, Meubelfabrikanten, Tuchmacher, Hutmacher u. s. w., welche als Hauptconsumenten des Leimes zu betrachten sind. Für diese ist und bleibt die zuerst genannte Fugenprobe und die bereits von Schattenmann empfohlene Aufquellungsprobe zur Zeit die maßgebendste, weil bequemste und ihrem Bedarf entsprechendste. Bei festen Leimsorten sind Glanz, Sprödigkeit und Farbe nicht immer maßgebende Beurtheilungsmittel. Geringwerthige Leimsorten können durch Alaunzusatz die Sprödigkeit des besten Kölner Leimes erlangen, ohne deshalb an Bindekraft demselben gleichzustehen. Dunkelgefärbte Leime können, weil aus ungenügend gereinigtem Leimgute dargestellt, trotz ihrer wenig empfehlenden Farbe bedeutende Bindekraft besitzen. Die Beschaffnng einer allseitig leicht durchführbaren und zugleich völlig zuverlässigen Leimprobe bleibt noch immer eine zu lösende Aufgabe der Zukunft.

III.

Fabrikation des Blutlaugensalzes.

Geschichte. Die „Miscellanea Berolinensia" vom Jahre 1710 geben von der Erfindung einer für die Malerei wichtigen blauen Farbe Andeutung, welche völlig unschädlich sei und deren Preis kaum ein Zehntheil von dem damaligen Werthe des Ultramarins betrage. Der Engländer Woodward machte 1724 in den „Philosophical Transactions" die bis dahin geheim gehaltene Erfindung bekannt, und Stahl's Schriften theilen 1731 den Namen des Erfinders mit: es war der Farbekünstler Diesbach in Berlin, welcher zur Darstellung von Florentiner Lack sich eines Aetzkali bediente, über welches der bekannte Alchemist Dippel (geboren 1673 auf dem Frankenstein bei Darmstadt, gestorben als dänischer Kanzleirath 1734) mehrere Male das nach ihm benannte Thieröl (ein Destillationsproduct bei der Verkohlung thierischer Stoffe) abdestillirt hatte.

Nach Anwendung dieses ätzenden Alkali erhielt Diesbach, statt des erwarteten rothen, einen schönen blauen Niederschlag. Da Dippel sein Thieröl aus getrocknetem Blute bereitete, so wurde das erste Berliner Blau, welchen Namen diese Farbe nun erhielt, dargestellt, indem man getrocknetes Blut und Potasche calcinirte, das geröstete Salz löste und mit Eisenvitriol das Berliner Blau fällte. Nach Woodward's Mittheilung wurde ein Gemisch von Salpeter und Weinstein verpufft, das erhaltene Salz mit getrocknetem Blut calcinirt, die geröstete Masse ausgelaugt und die erhaltene Flüssigkeit mit einer Lösung von Eisenvitriol und Alaun gemischt, wo, je nach dem größeren oder geringeren Gehalte der Salzlösung und Aetzkali, ein bald mehr, bald weniger an Thonerde reicher Niederschlag, gemengt mit entsprechenden Mengen Eisenoxydulоxyd, erfolgen mußte, der anfangs grünlich, durch Salzsäurezusatz, unter Auflösung der mit abgeschiedenen Eisenoxydverbindung, ein tiefes Blau annahm. Noch in demselben Jahre lehrte John Brown, statt des Blutes, Fleisch mit Aetzkali rösten, und 1725 bewies Geoffroy, daß Wolle und pulverisirtes gebranntes Hirschhorn dieselbe Wirkung hervorbringe. Peter Joseph Macquer machte es sich nun zur Aufgabe, das Berliner Blau als

Druckfarbe auf Zeug zu verwenden, und stellte zuerst krystallisirtes Blutlaugensalz dar, indem er den Niederschlag von Berliner Blau in Aetzkalilauge löste und die Lösung verdampfte. Er schrieb 1749 eine Abhandlung über den neuen Farbstoff und legte dem Blutlaugensalze den Namen phlogistisirtes Alkali bei, indem er annahm, daß der dem Eisen anhängende Stoff Phlogiston sei.

Im Jahre 1773 machte Beaumé auf den Eisengehalt dieses Salzes aufmerksam, erhielt auch auf Zusatz von Essig einen blauen Niederschlag, und Berthollet versuchte es, dasselbe zur quantitativen Bestimmung des Eisens in die chemische Analyse einzuführen.

Ein Zeitraum von 30 Jahren war erforderlich, um das Blutlaugensalz als Handelsartikel der Technik zugänglich zu machen, denn alle technischen Journale jener Zeit enthalten zwar sehr verschiedenartige Vorschriften zur Berlinerblaufabrikation, aber nie dachte man daran, es aus einer Auflösung des krystallisirten Blutlaugensalzes niederzuschlagen und daraus darzustellen.

Mit der Bereitung des Berlinerblaues ging die Salmiakfabrikation (s. Geschichte der Salmiakfabrikation) immer Hand in Hand, und so müssen wir die Salmiakfabriken Deutschlands, Englands und Frankreichs gleichzeitig als die ersten Etablissements ansehen, in welchen Berlinerblau in größerem Maßstabe dargestellt wurde. Die Einführung des Blutlaugensalzes in den Handel fällt in die Jahre 1820 bis 1826, da es vor dieser Zeit als erwiesen angesehen werden darf, daß man bei dem Rösten der thierischen Kohle mit Pottasche in großen Calciniröfen nur die directe Darstellung des Berlinerblaues im Auge hatte.

Die vom Jahre 1827 datirte Abhandlung vom Apotheker Gautier in Sorins über Blutlaugensalzfabrikation, welche im „Journal de Pharm." veröffentlicht ist, trägt trotz der sechs Jahre vorher von Gay-Lussac und Liebig gemachten interessanten Entdeckungen des Cyan, als eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff und dessen Verbindungen mit den Leicht- und Schwermetallen zu Doppelsalzen, wie das gelbe Blutlaugensalz ein solches ist, nur sehr geringe Spuren von etwaigen günstigen Folgen derselben für die Praxis, denn obgleich uns Gautier über seine Resultate keine Aufklärung giebt, so läßt sich doch erwarten, daß dieselben, abgesehen von der Kostbarkeit der verwendeten Rohmaterialien, gewiß nicht die günstigsten gewesen sind.

Den in den Jahren 1836 und 1840 veröffentlichten Mittheilungen des Chemikers J. G. Gentele in Michelbach bei Hall über Fabrikation des eisenblausauren Kali entnehmen wir, daß das Verfahren Gautier's, die Schmelzung der Pottasche mit den Rohmaterialien in gußeisernen Gefäßen vorzunehmen, vielseitigen Anklang fand, wovon uns noch Das Zeugniß giebt, daß auch die Engländer später, statt der Calciniröfen mit Sohle von Stein oder Eisen, sich gußeiserner Tiegel bedienten, zu deren längerer Erhaltung und Schonung John Paul Naumann in London vorschlug, die Flamme auf die im Tiegel befindliche Masse und nicht, wie früher, unter den Tiegel wirken zu lassen, und sich auf diese Erfindung im Jahre 1837 ein Patent ertheilen ließ. — In demselben Jahre wurde Henry Stephen und Ebenezar Nash in Middlesex ein Verfahren patentirt, nach welchem sie die Schmelzung in gußeisernen Tiegeln vornahmen, die bedeckt und deren Deckel mit einem Rohre versehen war, welches in

einen anderen Tiegel mündete, in welchem sich schmelzendes Kali befand. Aus der Bedeckung dieses zweiten Gefäßes mündete ein Rohr in eine Aetzkalilösung, die sich in einem Bottich befand, der wohl bedeckt und mit einer Ausströmungsöffnung für brennbare Gase versehen war.

Die ganze Einrichtung basirte auf einer aus Irrthümern hervorgegangenen Oekonomie und hatte den Zweck, alle entweichenden nutzbaren Stickstoffverbindungen durch Berührung mit neuen Mengen schmelzenden und gelösten Kalis zu sammeln und zu verwerthen. Da es hauptsächlich Ammoniakgas ist, was sich beim Erhitzen thierischer Stoffe mit schmelzendem Alkali entwickelt, so kann dieses als solches von Kali, möge es nun geschmolzen oder gelöst sein, nie wieder aufgenommen werden. Zweckmäßiger erscheint daher die Einrichtung von Berry, wonach die Destillationsproducte der thierischen Stoffe durch ein Gemenge von mit essigsaurer Eisenlösung getränkten Kohlen und Pottasche in glühenden Cylindern streichen; nur lassen die nach Art der Woulff'schen Flaschen beschriebenen Apparate sowohl ein leichtes Verstopfen der in die schmelzenden Massen tauchenden Röhren und damit Hand in Hand gehende Explosionen, als auch ein schnelles Undichtwerden befürchten. Nach Jaquemins soll hierbei alles Ammoniak zur Cyanbildung verwendet werden.

Eine andere Patentertheilung gründet sich auf eine Verwendung des Waschwassers der Steinkohlengasfabriken zur Darstellung von Berlinerblau und Blutlaugensalz, die von Peter Spence erlangt wurde.

Aus dieser Reihe von Vorschlägen ist endlich eine Methode der Blutlaugensalzfabrikation hervorgegangen, welche, als ziemlich allgemein verbreitet, hier zunächst näher beleuchtet werden soll.

Rohmaterialien.

Als solche dienen im Schmelzproceß: Pottasche, Eisen und stickstoffhaltige thierische Abfälle oder die daraus dargestellte Kohle.

Die Pottasche. Das Kalium, von welchem das krystallisirte Blutlaugensalz 37 Proc. enthält, wird in der Form von Pottasche, unreinem kohlensauren Kali, geboten, welche je nach den Quellen, aus welchen der Fabrikant sie zu beziehen genöthigt ist, mit Verunreinigungen verschiedener Art behaftet ist. Die auf diesen Fabrikationszweig vorzüglich influirenden Beimengungen sind schwefelsaures Kali und Kieselerde, und besonders ist es die Pfälzer Pottasche, welche von ersterem Salze oft mehr als 20 Proc. bei sich führt. Unter solchen Umständen ist es nothwendig, und nur zu bald wird der Fabrikant von dem Nutzen dieser anfangs unvortheilhaft scheinenden Operation überzeugt werden, daß eine solche an schwefelsaurem Kali reiche Pottasche mit wenig Wasser in einer eisernen Schale über dem Feuer behandelt, durch Ausschöpfen mit einem Seiher von den sich abscheidenden krystallinischen Salzmassen befreit und dann wieder die Lösung zur Trockne verdampft werde. 1338 Gewichtstheile feuchte Pfälzer Pottasche geben auf diese Weise 866 Gewichtstheile trockne, graue Pottasche und gegen 200 Gewichtstheile

reines schwefelsaures Kali, welches dadurch rein erhalten wurde, daß man das ausgeschöpfte Salz nochmals in viel Wasser löste, die Lösung behufs der Entfärbung mit thierischer Kohle kochte, sobald die Lauge 15° B. zeigte, schnell durch einen leinenen Spitzbeutel seihte und dann in reinen hölzernen Gefäßen krystallisiren ließ. 50 kg dieses Salzes werden im Handel mit 20,5 Mrk. bezahlt, ein Preis, der, obgleich mit dem der Pottasche correspondirend, doch durch den Nutzen, den die Entfernung dieses Salzes für die Blutlaugensalzfabrikation gewährt, nicht zu gering anzuschlagen ist. Durch diese Behandlung der Pottasche wird zugleich alle darin enthaltene Kieselerde ausgeschieden, so daß nur noch die den thierischen Stoffen anhängende es sein kann, welche bewirkt, daß das durch das Eindampfen der Schmelzmutterlauge erhaltene Salz, sowie die unlöslichen Schmelzrückstände mit der Länge der Zeit einen so bedeutenden Gehalt kieselsauren Kalis mit sich führen, daß dieser störend auf die zu erwartende Ausbeute an Blutlaugensalz einwirken kann.

Das Eisen. Das Eisen, von welchem das krystallisirte Blutlaugensalz 13,25 Proc. enthält, wird in Form von Nägeln oder Drehspänen der schmelzenden Pottasche zugesetzt und es nicht, wie früher, dem Cyankalium oder Schwefelkalium überlassen, ersteres der Masse des glühenden Schmelzkessels zu entnehmen. Es ist nicht schwer, die Menge des Eisens festzustellen, welche man zu der Schmelzoperation verwenden muß, sobald man die Menge des zu erzielenden Blutlaugensalzes und den Gehalt der Pottasche an schwefelsaurem Kali und des in der Mutterlauge enthaltenen Schwefelkaliums kennt. Liebig hat nämlich bewiesen, daß das durch die Kohle reducirte schwefelsaure Kali als Zweifach-Schwefelkalium mit einem Atom Eisen eine leicht schmelzbare Verbindung giebt, die sich jedesmal bildet, sobald ein Gemisch von roher schmelzender Pottasche und Kohle mit Eisen in Berührung kommt. Da es nun nicht möglich ist, der Entstehung dieser Verbindung vorzubeugen, so muß, um ein schnelles Untauglichwerden der Schmelzkessel zu verhindern, eine dem Schwefelkalium entsprechende Menge fein vertheiltes Eisen zugesetzt werden. — Gentele schlägt vor, zu einem Gemisch von 75 Pfund Pottasche und 65 Pfund thierischer Kohle 2 Pfund Eisen zuzusetzen; es ergiebt sich indeß aus seinen Resultaten, daß das erhaltene Blutlaugensalz allein schon 2,4 Pfund Eisen beanspruchte, mithin, abgesehen von dem durch das sich bildende Schwefelkalium absorbirten Metall, wenigstens 0,4 Pfund Eisen pro Operation zum Behufe der Blutlaugensalzbildung dem Kessel entzogen werden mußte.

In einer Blutlaugensalzfabrik Süddeutschlands hielt ein Schmelzkessel, ohne Eisenzusatz zu den Schmelzungen, kaum mehr als 100 Operationen aus. Nach Zusatz von 8 Pfund Eisen (in Form von Nägeln und Drehspänen) pro Operation hatte ein Schmelzkessel nach 279 Schmelzungen 670 Pfund an Gewicht verloren, d. i. pro Operation 2,4 Pfund; später war ein Schmelzkessel bei gleichem Zusatz von Eisen nach 343 Operationen um 481 Pfund, pro Schmelzung also um 1,4 Pfund, leichter geworden; hierauf ergab sich, daß bei fortgesetztem Zusatz von 8 Pfund Eisen ein dritter Kessel nach 405 Schmelzungen 467 Pfund, pro Operation also 1,15 Pfund, verloren hatte. Dennoch war das Resultat an reinem Blutlaugensalz so gering, daß zur Bildung desselben pro Operation kaum

3 Pfund Eisen nöthig gewesen wäre. Alles übrige Eisen mußte also dazu
nen, das in bedeutender Menge vorhandene Schwefelkalium zu binden, woraus
n Neuem einleuchtet, wie wichtig die Entfernung des schwefelsauren Kalis aus
: Pottasche ist. Liebig macht deshalb auf den Zusatz von Eisen aufmerksam;
weist auf alle Nachtheile hin, welche ersprießen, sobald der Techniker dieses so
lige Rohmaterial schont, und dennoch scheint dieser wohlgemeinte Rath noch in
ı wenigsten Fabriken wahrhaft erkannt und verstanden worden zu sein. Es
rf ohnedies, selbst unter der Voraussetzung der vorzüglichen Reinheit der Pott-
he, der Schwefelgehalt der thierischen Rohstoffe nicht unberücksichtigt bleiben,
rch welchen die Bildung von Schwefelkalium allein schon genügend bedingt ist.
ır Entfernung des Schwefels aus der Schmelzmasse empfiehlt Nöllner den
ısatz einer Hand voll Kreide pro Schmelze, welche, unter Bildung basischen
chwefelcalciums, die Cyankaliumbildung wesentlich befördernd und eine Mehr-
sbeute von 25 bis 60 Proc. an Blutlaugensalz bedingend wirken soll.

Die thierischen Rohstoffe. Die concreten thierischen Rohstoffe
:ten, bei dem geringsten Gehalt an chemisch gebundenem Wasser, die zur Cyan-
bung nöthige Menge Stickstoff und Kohlenstoff, und enthalten von letzterem
emente gleichzeitig so viel, daß durch denselben die Reduction des kohlensauren
ılis der Pottasche zu Kohlenoxydgas und Kalium vermittelt wird. Man ver-
ndet in den Fabriken wollene Stoffe (Lumpen), Lederabfälle, altes Schuhzeug
chlappen), Horndrehspäne, Hufe und Flechsen von Pferden und Rindern. —
ist eine bekannte Thatsache, daß beim Glühen derselben mit ätzenden Alkalien
nmoniak entwickelt wird, ebenso, wie sich solches bei deren Verkohlung in ge-
lossenen eisernen Gefäßen neben zahlreichen Theerproducten bildet, wo es, größten-
ils an Kohlensäure gebunden, aufgefangen und theils durch nochmalige vor-
ıtige Sublimation gereinigt als weißes Hirschhornsalz in den Handel gebracht,
ils zur Darstellung von Salmiak verwendet wird (siehe unten).

Nach Payen und Boussingault beträgt der Stickstoffgehalt

der Hornspäne im frischen ungetrockneten Zustande . .	14,86	Proc.
der wollenen Lumpen in demselben Zustande	15,99	„
der Lederabfälle in demselben Zustande	9,31	„
des Muskelfleisches, an der Luft getrocknet	13,37	„

Daraus ergiebt sich ein Stickstoffgehalt von 13,25 Proc. im Mittel; da
deß durch Aufspeicherung und Transport eine Verunreinigung dieser Stoffe nicht
rmieden werden kann, so möchte es vorzüglicher erscheinen, den Gehalt derselben
ıf 12 Proc. im Mittel für spätere Berechnungen festzustellen.

Nach Karmrodt's Untersuchungen enthalten:

	Horn	Lumpen	Schweinshaare	Kalbshaare	Leder
Organische Masse	83,00	74,45	84,25	76,98	88,56
Stickstoff	16,00	16,00	10,00	16,00	5,00
Lösliche Alkalien	0,20	1,80	0,69	1,85	1,77
Metalloxyde und Phosphorsäure	0,53	3,96	2,00	4,09	3,63
Kieselerde	0,27	3,79	3,06	1,09	1,04.

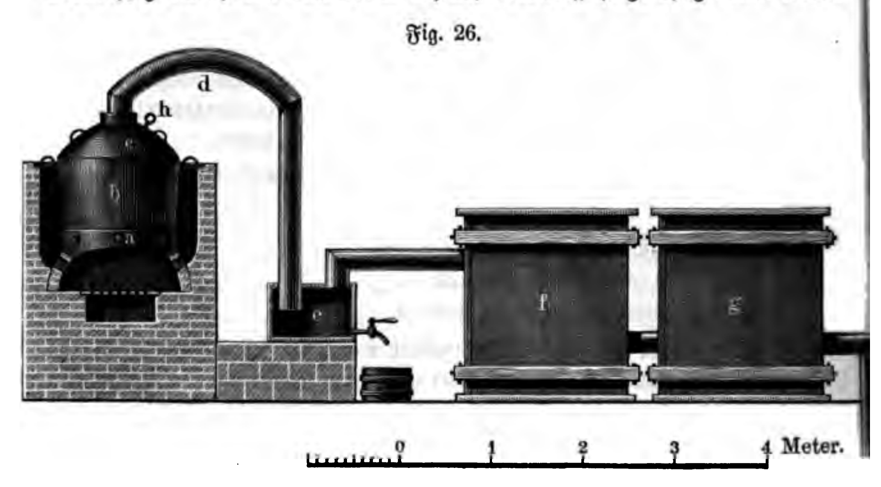
Diesen Resultaten zufolge nimmt derselbe den Stickstoffgehalt der Rohstoffe (jedenfalls zu hoch) zu 16 Proc. an, und bringt solchen bei später zu erwähnenden Calculationen in Rechnung.

Krystallisirtes Blutlaugensalz enthält 17 Proc. Kohlenstoff und 20 Proc. Stickstoff.

Die Verkohlung der Rohstoffe.

Die Verkohlung der thierischen Stoffe wird in großen gußeisernen Kesseln vorgenommen, welche so eingerichtet sind, daß ihr nach innen etwas eingebogener Boden (Fig. 26 *a*) von dem oberen Theile, dem Kesselsarge *b*, getrennt werden

Fig. 26.



kann, indem durch die starke und häufige Erhitzung eine schnelle Oxydation des dem Feuer besonders ausgesetzten Bodens herbeigeführt und ein öfteres Wechseln desselben erfordert wird. Er ist durch Schrauben an den Sarg befestigt, welcher etwa 5 cm hoch von ersterem umschlossen wird. Der ganze Kessel besitzt 1,3 m oberen, 1,15 m unteren Durchmesser und 0,9 m Höhe. Er wird in eine

halb mit starkem Eisenblech belegte Feueröffnung, Brille, eingelassen, aus
her er, sobald es nöthig, mittelst eines seitlich angebrachten Krahnes wieder
oben werden kann. Durch ein mit Zügen durchbrochenes kleines Gewölbe
er 42 cm vom Rost entfernt gestützt. Der auf ihn gehörende gußeiserne
kel *c* ist oberhalb mit einer Oeffnung zur Aufnahme eines halbkreisförmig
ogenen Blechrohres *d* versehen, und wird mit dem Kesselsarge *b* mittelst Lehm
ittet. Das Rohr *d* führt in den Deckel eines 6 dm hohen und 8,5 dm im
rchmesser haltenden gußeisernen Vorstellgefäßes *e*, welches unterhalb mit einem
pfen versehen und zur Aufnahme der bei der Verkohlung der Rohstoffe sich
wickelnden ammoniakalischen Flüssigkeit, die immer 13 bis 15° B. wiegt, be-
mmt ist. Von dem Deckel dieses Gefäßes führt ein zweites Blechrohr in eine
s Sandsteinplatten von 6 cm Dicke zusammengesetzte Kammer *f*, welche durch
Eisenrohr mit *g*, einer zweiten gleichgroßen Kammer, in Verbindung steht.
e derselben ist 1,7 m lang und breit und 2 m hoch und die Platten sind unter
durch einen Oelkitt verstrichen und mittelst starker Pfosten von Hartholz zu-
mmengehalten. In beiden Behältern lagert sich das kohlensaure Ammoniak
, welches sich bei der Verkohlung der Thierstoffe bildet, und wird durch Auf-
chen der oberen Platte und Losschlagen mittelst eines Meißels von den Wänden
Kammern entfernt.

Zu jeder Kesselfüllung werden 250 bis 300 kg Rohstoffe verwendet und
ar so, daß z. B. bei einer Füllung aus:

150 kg Hornspänen 100 „ Schlappen	108 kg Kohle und 62 kg ammoniakalische Flüssigkeit,
175 kg Hornspänen 25 „ wollenen Lumpen 100 „ Schlappen	112 kg Kohle und 66 kg ammoniakalische Flüssigkeit,
145 kg Hornspänen 40 „ Flechsen 90 „ Schlappen	104 kg Kohle

ultirten. Von allen Rohstoffen liefern Hornspäne das reinste Ammoniak und
reinste Kohle. Die Schlappen enthalten viel Verunreinigungen an Sand und
rnen Nägeln, bei der Verwendung wollener Lumpen muß für Abwesenheit von
enen möglichst Sorge getragen werden.

Behufs seiner Füllung wird der Kessel durch den Krahn seines Deckels ent-
igt und mit den Rohstoffen gefüllt, hierauf letzterer und nach diesem das Rohr,
lches aus zwei Stücken bestehen kann, mittelst Lehm aufgekittet und nun alle
gen des ganzen Apparates mit demselben Kitte sorgfältig verstrichen. Man
innt mit einem langsamen Feuer und erhöht dasselbe bis der Kesselboden dunkel-
h glüht. Die Verkohlung obiger Menge Rohstoffe währt 12 bis 16 Stunden,
d deren Beendigung wird daran erkannt, daß sich nach Oeffnung eines in den
sselbeckel eingesenkten eisernen Bolzens *h* keine Dämpfe mehr entwickeln. Man
fernt dann das Feuer und läßt den Kessel noch 8 bis 12 Stunden in der
uerung stehen; nach dieser Zeit hebt man ihn mittelst des Krahnes heraus und

läßt ihn außerhalb derselben vollends erkalten. Wendet man diese Vorsichtsmaßregel der vollständigen Erkaltung nicht an, so geschieht es sehr häufig, daß, wenn von dem noch heißen Kessel das Rohr abgehoben wird, die in demselben befindliche Kohle theilweise verbrennt und dadurch selbstverständlich bedeutende Verluste erwachsen.

Die Anwendung dieser Verkohlungsapparate gestattet eine gleichmäßigere, langsamere Verkohlung als die eisernen Retorten, welche bei geringerem Rauminhalte einen größeren Brennmaterialaufwand beanspruchen und keine so vorsichtige und gleichmäßige Verkohlung bedingen.

Ausbeute des Verkohlungsprocesses.

Zu 91 Verkohlungen wurden (während sechsmonatlichen Betriebes)

16567,8	kg	Hornspäne,
3907,2	„	Hufe,
6512,2	„	Schlappen und Lederabfälle,
771,5	„	wollene Lumpen,
4335,6	„	Flechsen,
32094,3	kg	Rohstoffe

verwendet, welche

9782,8	kg	thierische Kohle,
1240,3	„	rohes kohlensaures Ammoniak,
386,3	„	mit Hirschhornöl getränktes in dem Gefäße *e* abgeschiedenes Ammoniak,
5107,5	„	ammoniakalische Flüssigkeit von 13 bis 15° B.

lieferten.

Nach Dumas lieferten 250 kg Horn 75 kg Kohle, 125 kg Auflösung des kohlensauren Ammoniaks von 12 bis 15° B. und 40 kg Theeröl.

Die Resultate in Betreff der erhaltenen thierischen Kohle differiren sehr wenig, indem sich der Ertrag derselben zu den verwendeten Rohmaterialien

im ersten Falle = 30,4 : 100
im andern Falle = 30,0 : 100

herausstellt.

Stickstoffgehalt der thierischen Kohle.

Mit der Erhöhung der Verkohlungstemperatur vermindert sich die Ausbeute an Kohle und mit dieser gleichzeitig der Stickstoffgehalt der letzteren, so daß z. B.

Hornspäne . . .	21,3 Proc.,
Schafwolle . . .	31,5 „
Rindsleder . . .	25,8 „

einer koaksartigen dichten Kohle lieferten, als ich diese Stoffe in verschlossenen Tiegeln einer starken Rothglühhitze aussetzte, und deren Stickstoffgehalt

bei der Hornkohle . . 3,1 Proc.,
„ „ Wollkohle . . 2,9 „
„ „ Lederkohle . . 2,5 „

betrug. Gentele erklärt den geringen Stickstoffgehalt der zu stark geglühten Thierkohle so: daß sich, durch die am glühenden Kesselboden befindliche glühende Kohle, die von den in der Mitte liegenden, langsam verkohlenden Substanzen entweichenden Dämpfe in Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Ammoniak umsetzen, und so ein bedeutender Verlust an Kohle und Stickstoff herbeigeführt werde.

Nach Dumas lieferte eine Blutlaugensalz-Schmelzoperation mit 40 kg Pottasche und 30 kg Hornkohle 7,02 kg reines Blutlaugensalz, woraus sich der Stickstoffgehalt der Kohle auf 4,63 Proc. berechnet. Nach Gentele wurden aus Schmelzoperationen von 75 Pfund Pottasche und 65 Pfund thierischer Kohle 18 bis 22 Pfund reines Blutlaugensalz erhalten; nach diesen Resultaten ergiebt sich der Stickstoffgehalt der Kohle zu 5,5 bis 6,7 Proc.

Ist es nun überhaupt nothwendig, daß die organischen Substanzen in verkohltem Zustande zur Blutlaugensalzfabrikation verwendet werden, so wird es jederzeit die Aufgabe des Fabrikanten sein müssen, eine möglichst stickstoffreiche Kohle darzustellen, das heißt, die Verkohlung recht vorsichtig und langsam zu betreiben. Es resultiren daraus zwei Vortheile, indem erstens damit eine Ersparniß an Feuermaterial und zweitens eine Schonung der durch directes Feuer sehr schnell zerstörbaren Verkohlungsapparate erzielt wird.

Für spätere Berechnungen erscheint es nothwendig, schon jetzt eine Zahl festzustellen, welche im Mittel den Stickstoffgehalt der thierischen Kohle andeutet; aus den durch Dumas' und Gentele's Resultaten berechneten Zahlen 4,65 Proc., 5,5 Proc. und 6,7 Proc. ergiebt sich im Mittel 5,67 Proc., welche Zahl als constant angenommen werden soll. Indem sich der Stickstoffgehalt der Rohwaaren zu 12 Proc. herausstellte, ergiebt sich nun, daß bei der Verkohlung 10,3 Proc. Stickstoff größtentheils als kohlensaures Ammoniak entweichen, so daß in den Rohwaaren nur 1,7 Proc. verwerthbarer Stickstoff verbleiben, welche, in Kilogramm ausgedrückt, nicht mehr als 9 kg Blutlaugensalz liefern können. Da das kohlensaure Ammoniak im Preise dem Blutlaugensalze um Vieles nachsteht, da sich ferner durch seine Verarbeitung zu Salmiak die Fabrikationskosten noch um ein Bedeutendes steigern, so ist nur zu leicht ersichtlich, welche Nachtheile dem Fabrikanten durch die Verkohlung erwachsen.

Es ist daher das Augenmerk der neueren Praktiker hauptsächlich auf eine geeignete Verwerthung der gasförmigen Verkohlungsproducte zur Blutlaugensalzfabrikation gerichtet gewesen, und auf dieses Princip gestützt das ganze Fabrikationsverfahren umzuwandeln versucht worden. Bevor wir dieses in das Bereich der Betrachtung ziehen, möge der bisher verfolgte Weg der Blutlaugensalzfabrikation besprochen werden.

Der Schmelzproceß.

Je nachdem man die Rohstoffe in von der Wärmequelle abgeschlossen Fäßen oder unter dem directen Einflusse der reducirenden Flamme ihrer seitigen Einwirkung unterwirft, findet der Schmelzproceß in der Constructi völlig verschiedenen Apparaten und unter gleichfalls verschiedenen Umständ Und obgleich letzteres Verfahren das neuere ist, so leuchtet doch aus den denen Vorschlägen zur Verbesserung der Blutlaugensalzfabrikation der unzw Vorzug hervor, der dem ersteren dem Principe nach gebührt. Aus diesem schicke ich das Schmelzverfahren unter directem Flammenzutritt voraus.

Der Schmelzproceß in Flammöfen. Auf der Sohle eines Fla ist der umgekehrte Boden eines Verkohlungskessels (Fig. 26 *a*) oder ei massive, gußeiserne, 0,05 m dicke, 1,8 m lange, 1 m breite Schale (Fig mit einem etwa 0,1 m hohen Rande aufgestellt, über welche aus der du

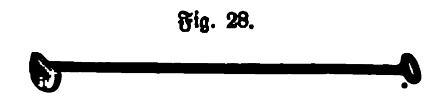
Fig. 27.



Feuerbrücke *g* getrennten Schachtfeuerung *b* die luftfreie Flamme in hor Richtung nach dem etwas tiefer liegenden, mit dem Schornstein *e* commun Fuchs *c* streicht. Das Gewölbe ist am vorderen Theile 1 m hoch und re hinten zu bis an die Horizontale der Ofensohle herab, durch welche Vor die Flamme gezwungen ist, die ganze Länge der Schale zu bestreichen. D dieses Gewölbes kann beliebig mit einer gußeisernen Platte durch Kette u

rschlossen werden, wobei nur eine so große Fuge bleibt, daß gerade der Griff ter eisernen Stange, Fig. 28, zum Umrühren des auf dem Boden liegenden emenges von Pottasche und Thierkohle hindurchgeht.

Fig. 28.



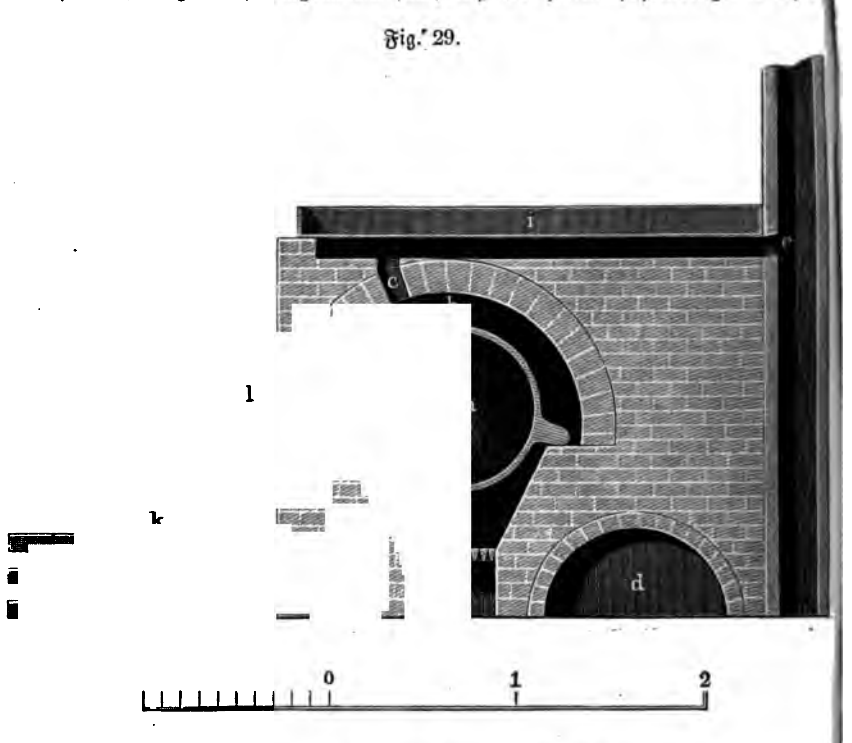
Hat man so lange geheizt, daß die Schale glüht, so schließt man den Fuchs mittelst des angedeuteten Schiebers *i*, sowie den Aschenfall *f*. Ein Arbeiter :rft eine Schaufel voll von dem Gemenge von Kohle und Pottasche auf die ohle und verschließt schnell die Oeffnung, um einen Verlust an Material zu rmeiden, der durch die Einwirkung eines Luftstromes auf das Pulver entstehen ırde und nach den Angaben Gentele's bis zu 10 Proc. der Schmelzpost igen kann. Nach einigen Augenblicken, wenn das Ganze geschmolzen ist, öffnet r Arbeiter die Thür wieder, in welchem Moment eine starke Flamme mit Knall rvorschlägt. Ist das Innere beleuchtet, so sieht man aus der schmelzenden und ähenden Masse Gase emporsteigen, die sich zu Flämmchen entzünden, bei welchem :itpunkte man neue Portionen einträgt. Diese Arbeit wird ohne Unterbrechung rgenommen. Man macht in 24 Stunden vier Operationen, jede von 100 kg ttasche und 75 kg Kohle, woraus man 100 bis 120 kg Schmelze erhält, die gefähr 15 Proc. raffinirtes Blutlaugensalz geben kann. Sind bei Einrichtung s Ofens die Raumverhältnisse des Schachtes, des Gewölbes und des Fuchses eingehalten, wie die Fig. 27 zeigt, so ist zuvörderst die Wirksamkeit einer mögjst reducirenden Flamme bedingt. Als Brennmaterial lassen sich Gemische von :einkohlen und Koaks mit großem Vortheil verwenden.

Außer der durch obige Einrichtung wohl völlig beseitigten oxydirenden irkung der durch den Zug hervorgerufenen schädlichen Luftströmungen sind auf Ausbeute in diesen offenen Schmelzschalen die durch das Brennmaterial und ı Verbrennungsproceß gebildeten Wasserdämpfe von störendem Einfluß, wie s auch die von Dr. Karmrodt angestellten Versuche bestätigen, nach welchen asserdämpfe, über glühendes Cyankalium geleitet, dasselbe unter Entwickelung oßer Mengen von Ammoniak völlig zersetzen. Man hat daher in neuerer Zeit : Oefen dahin abgeändert, daß man den Zug zuerst unter der Schmelzschale ı und dann wieder über sie zurückführt. Ein Fuchs mit Register macht es er möglich, die Flamme, nachdem sie unter dem Schmelzboden hingegangen ist, ıch direct in die Esse zu führen. Ist nach dieser Construction auch einer grören Vollständigkeit in Bezug auf Ausnutzung der Wärme, also einer Ersparniß ı Brennmaterial, Genüge geleistet, so sind damit die schädlichen Wasserdämpfe cht beseitigt; die Einrichtung selbst ist complicirt genug, um bei vorkommenden nbauten kostspielig zu erscheinen und setzt einen Zug voraus, der nur zu leicht ydirend, daher störend auf den ganzen Proceß wirken kann.

Schmelzproceß in Birnen. — Nach der ältesten, aber noch immer vielfach bräuchlichen Methode wirft man die Pottasche mit der erforderlichen Menge

Mutterlaugensalz und Eisen in rothglühende, gußeiserne Gefäße *a*, Fig. 29, welche birnförmig und so eingemauert sind, daß der hintere sich verengende Theil

Fig. 29.



mit der Spitze nach unten etwas geneigt ist, wodurch die 4,5 dm im Durchmesser haltende Oeffnung schief gegen das vordere Mauerwerk zu stehen kommt. Der größte verticale Durchmesser des Kessels beträgt 0,8 m, die ganze Länge desselben von der Mitte der Oeffnung bis zur Spitze 1,2 m, wovon jedoch für den hinteren, massiven Theil (den Schwanz), welcher 6 dm über dem Roste *b* liegt, 2 dm abgehen. Ueber dem Kessel ist ein Gewölbe *h* geschlagen, so daß dasselbe immer 2 bis 2,5 dm von den Wandungen des Kessels entfernt bleibt. Dasselbe wird durch den über dem vorderen Kesseltheile befindlichen Zug *c* durchbrochen, welcher unter der Abdampfpfanne *i* nach dem Schornstein *e* führt und 2 dm Durchmesser hat. Die Maueröffnung *g*, durch welche man zu dem Schmelzkessel gelangt, bildet mit letzterem einen Winkel, so daß, wenn dieselbe auch durch eine Eisenplatte geschlossen ist, die aus dem Kessel entweichenden Gase immer nach dem Zuge *c* treten können. Die Schüröffnung befindet sich zur Seite des Kessels und muß, sowie der Aschenfall, geschlossen werden, sobald die Pottasche geschmolzen ist und das Einrühren der Rohwaaren beginnt. Die Gewölbe *d* in Fig. 27 und 29 sind zur Aufbewahrung des Brennmaterials bestimmt. Das in Fig. 29 liegt tiefer als die Sohle des Arbeitsraumes *k*.

Die auf einen Kessel von obigen Dimensionen gewöhnlich verwendeten Mengen n Salzen und Rohstoffen bestehen pro Operation aus:

14	bis	9,3	Kilogramm	Pottasche,
23,3	„	28,0	„	Mutterlaugensalz (Blausalz),
18,7	„	14,0	„	wollene Lumpen,
9,3	„	11,7	„	Schlappen,
9,3	„	7	„	thierische Kohle,
		3,7	„	Eisen.

Erstere beiden Salze werden sammt dem Eisen in den Kessel geworfen und m 1½ bis 2 Stunden hindurch starkes Holzfeuer gegeben, bis das Innere des ssels hellroth glüht und die Salzmasse in Fluß ist. Sobald dieses der Fall, t der Arbeiter noch einmal starkes Feuer und verschließt hierauf Schürloch d Aschenraum, damit während des nun beginnenden Einwerfens und Einrens der thierischen Stoffe die Wärme innerhalb des Feuerraums eine mögst gleichmäßige, letzterer aber und mit ihm das Innere des Kessels während ser Operation vor dem Zutritt der Luft durch Aschenfall und Schüröffnung chert bleibe. Hierauf wird die gußeiserne Platte l von der vorderen Mauernung g hinweggenommen und eine eiserne Krücke, Fig. 28, von 2 m Länge er die schmelzende Masse geschoben. Der Arbeiter läßt diese, welche während der eistündigen Rast gewöhnlich auf ihrer Oberfläche, in Folge der anhängenden alze, feucht geworden ist, heiß werden und trocknen, wodurch ein für den Arbeir sehr gefährliches Umherspritzen der geschmolzenen Massen bei zu schnellem intauchen der noch kalten und feuchten Krücke vermieden wird, und taucht sie nn in die geschmolzenen Salze. Mittelst einer Schaufel wirft nun der Arbeiter ch einander die zur Schmelzpost gehörigen Schlappen, sodann die in Ballen von , bis 1 kg gepackten Lumpen und zuletzt die thierische Kohle ein. Diese einnen Posten werden so schnell als möglich nach jedesmaligem Einwerfen mittelst r eisernen Krücke unter die schmelzende Masse getaucht, und während fortihrenden Umrührens darunter erhalten. Neue Mengen werden immer erst dann gesetzt, sobald das Aufschäumen aufgehört und die Masse einen ruhigen Fluß genommen hat, ohne noch starke Flammen zu schlagen, wie solche durch den ntritt der atmosphärischen Luft in den mit brennbaren Gasen angefüllten Kessel, um bei jedesmaligem frischen Einwerfen von Rohstoffen unter einem starken nall auftreten. Dieses Einwerfen und Einrühren der Rohstoffe nimmt einen itraum von 1½ bis 2 Stunden in Anspruch, so daß täglich bei gutem Brennaterial sechs Operationen in einem Kessel vorgenommen werden können (Gentele bt an, daß bei Anwendung obiger Mengen thierischer Stoffe 6 Stunden orderlich seien).

Sobald nun die Masse nach dem Einrühren sämmtlicher Rohstoffe ruhig ßt, wird sie in einen schmiedeeisernen Kessel ausgeschöpft, worauf neue Mengen n Pottasche, Mutterlaugensalz und Eisen in den entleerten Schmelzkessel gewori werden und neues Feuer darunter gegeben wird.

Brennmaterialaufwand.

Zu 24 Schmelzoperationen wurde 0,382 cbm tannenes Scheitholz verbraucht. Gleiche Mengen Wurzelstockholz reichten zu 16 bis 17 Schmelzungen und Buchenholz zu 32 Schmelzungen hin.

Die Schmelze.

Die ausgeschöpfte und in dem schmiedeeisernen Kessel erstarrte Schmelze ist von grauschwarzer bis schwarzgrüner Farbe, sehr hart und spröde, an der Luft zerfließlich und entwickelt dann den Geruch nach Ammoniak und Blausäure. Mit kaltem Wasser extrahirt, enthält der unlösliche Rückstand der Schmelze hauptsächlich Schwefeleisen, Eisenkörner, thierische Kohle und unlösliche Kalksalze. Nach Karmrodt liefern 100 Pfund in offener Schale dargestellter Schmelze, neben 16,26 Pfund Blutlaugensalz, 20,3 Pfund gut getrockneten unlöslichen Rückstand (Satz) und 63,3 Pfund Mutterlaugensalz (Blausalz). — Im Durchschnitt von zehn Schmelzen gaben Lumpen 28,3 Proc. Satz, Horn 18,75 Proc., Haare 23 Proc., Leder 35 Proc., schlechte Kohle 38,73 Proc. Da nun der Aschengehalt des Horns 1 bis 3,7 Proc., der Lumpen 9,5 bis 10,7 Proc., der Schweinshaare 5,76 Proc., der Kalbshaare 7 Proc., des Leders (Schlichtspäne) 6,44 Proc. beträgt, so ist anzunehmen, daß hauptsächlich der Gehalt an Kieselerde, der im Satz auf 21,14 Proc. steigt, der Flugasche und den Pottascheverunreinigungen, vielleicht auch dem Feuergewölbe angehört. Bei den in Birnen vorgenommenen Schmelzen ist der Satz hauptsächlich metallisches Eisen, Schwefeleisen und Kohle.

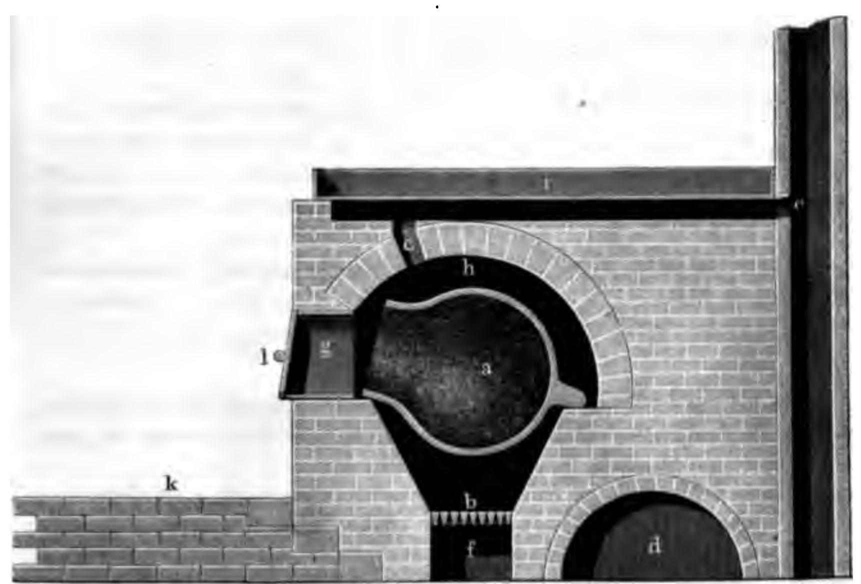
Die wässerige Lösung enthält neben Blutlaugensalz Cyankalium und cyansaures Kali in variirender Menge, Schwefelcyankalium, kohlensaures Kali und Kalihydrat, Schwefelkalium, Chlorkalium und kieselsaures Kali, geringe Mengen Chlornatrium und Schwefelnatrium.

Auflösung der Schmelze und Verdampfen der Lauge.

Die erkaltete Schmelze wird zerschlagen und in einem gußeisernen Kessel, der mittelst eines Krahnes aus der Feueröffnung gehoben wird, mit schwacher Schmelzlauge, wie sie beim Auswaschen der unlöslichen Schmelzrückstände resultirt, und Wasser von mittlerer Temperatur übergossen, unter fleißigem Umrühren zum Kochen erhitzt, so lange noch ungelöste Stücke fühlbar sind, zum Absetzen bei Seite gestellt, die geklärte Lauge von 20 bis 24° B. mittelst eines Bleihebers abgezogen und dann in den über den Schmelzkesseln befindlichen Pfannen *i*, Fig. 30, von starkem Eisenblech auf 30° B. abgedampft. Die soweit concentrirte Flüssigkeit läßt man nun schnell in große Holzständer von 2 m Höhe, 8,6 dm

oberem, 8,3 dm unterem Durchmesser ab, welche mit vier Eisenreifen von 6 cm Breite gebunden sind. Die Größe der Abdampfpfannen und Auflösekessel ist so eingerichtet, daß einem Schmelzkessel ein Auflösekessel, eine Abdampfpfanne und ein Holzständer entspricht. Die Auflösekessel, deren je nach der Zahl der Schmelzkessel 4 bis 6 vorhanden sein müssen, sind mit separaten Feuerungen versehen und im Halbkreis aufgestellt, so daß mittelst eines aufgestellten Krahnes die gefüllten

Fig. 30.



Kessel schnell und sicher aus den Feuerungen gehoben werden können. Die mit der auf 30° B. gebrachten Lauge gefüllten Holzständer werden 8 Tage sich selbst überlassen, hierauf die darin befindliche Lauge vorsichtig von dem ausgeschiedenen rohen Blutlaugensalz abgezogen und in gußeisernen Schalen auf 40° B. abgedampft, sodann in eisernen Kesseln mehrere Tage stehen gelassen, bis sich ein weißgraues Salz ausgeschieden hat. Dasselbe ist ein Gemenge von Blutlaugensalz und Chlorkalium und bildet oft zolldicke Ablagerungen. Es wird, nachdem die überstehende Mutterlauge abgezogen ist, auf Holzfässer mit durchlöchertem Blechboden geworfen und ablaufen gelassen, das rückständige Salz wieder in Wasser gelöst, die Lösung auf 30° B. eingedampft und von Neuem zur Krystallisation hingestellt, wonach das beigemischt gewesene Blutlaugensalz vollends auskrystallisirt. Die Mutterlauge dieser Krystallisation wird auf 40° B. abgedampft und wiederum krystallisiren gelassen, worauf sich ein schönes, perlmutterglänzendes Salz oft in

langen Nadeln abscheidet, welches ein Doppelsalz von Cyankalium und Chlorkalium ist; dieses wird gesammelt, getrocknet und zu 10,3 Mark pr. 50 kg an Alaunfabriken verkauft. Die letzte Mutterlauge wird nun zur Trockne eingedampft und wieder als Mutterlaugensalz (Blausalz) zu den Schmelzen genommen.

Folgendes Schema wird diese Operationen verdeutlichen:

Auflösung der Schmelze	20 — 24° B.	Rückstand: Schwefeleisen u. s. w.
I. eingedampft auf . . .	30° B.	I. Krystallisation: rohes Blutlaugensalz.
II. Mutterlauge eingedampft auf.	40° B.	II. Krystallisation: Gemenge von Blutlaugensalz und Chlorkalium.
III. Mutterlauge von der II. Krystallisation auf .	40° B.	III. Krystallisation: Chlorkalium u. Cyankalium.
IV. Mutterlauge der III. Krystallisation.	zur Trockne verdampft.	Mutterlaugensalz: Schwefelkalium, ameisensaures, kohlensaures, kieselsaures Kali.

Es steht zu erwarten, daß sich durch Kochen mit Schwefeleisen die Producte der III. Krystallisation, sobald der Cyankaliumgehalt ein beachtenswerther ist, noch mit Vortheil auf Blutlaugensalz verarbeiten lassen.

Nicht in allen Fabriken wird ein gleicher Weg zum Auflösen der Schmelzen und zum Krystallisiren der Laugen eingeschlagen. Nach Dumas wird die erste Schmelzauflösung sogleich in gußeisernen Pfannen zu einer fast krystallinischen Masse eingedampft, die Mutterlauge später davon getrennt und nun durch mehrmaliges Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Salzmasse bei abnehmenden Aräometergraden nach und nach ein reines Blutlaugensalz erzielt. Die eingetrocknete Mutterlauge wird ebenfalls zu neuen Schmelzungen verwendet.

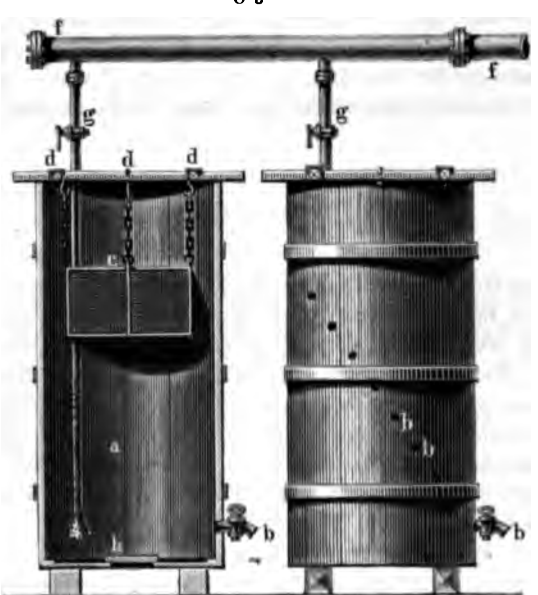
Nach Gentele werden die erstarrten Schmelzkuchen in Bottichen, welche mit, mit Stroh belegten, Senkboden versehen sind, mittelst kochenden Wassers, welches man auf die in ganzen Stücken in die Bottiche gelegten Kuchen bringt, abgelaugt. Die Bottiche bleiben bedeckt stehen und nach 24 Stunden zieht man die erste concentrirte Lauge ab. Das Ablaugen, das später mit kaltem Wasser geschieht, wird so lange wiederholt, als die Flüssigkeit noch eine Grädigkeit am Aräometer zeigt; die erhaltenen Laugen von 10 bis 15° B. kommen zur Verdampfung, die schwächeren werden in der Folge statt Wasser zur Bereitung der ersten starken Laugen verwendet.

In Fabriken, wo es möglich ist, einen Dampfkessel zu beschäftigen, würde es unbedingt von größerem Vortheil sein, das Auflösen der Schmelzkuchen dadurch zu bewerkstelligen, daß man den Dampf durch die Auflösungsflüssigkeit der zerkleinerten Schmelzen so lange strömen läßt, bis dieselbe eine Temperatur von 70° bis 80° C. erreicht hat und noch an Aräometergraden zunimmt, woraus,

Vortheil der Feuerersparniß, noch der Nutzen entspringt, daß die guß-
uflösungskessel gänzlich wegfallen, und sie durch hölzerne Auflösebottiche
sind, indem erstere durch das sehr feste Aufsetzen der thierischen Kohle
oben derselben leicht und häufig springen, sobald die überstehende kältere
nach gewaltsamer Entfernung des Bodensatzes den unter diesem glühend
ı Kesselboden berührt — ein Ereigniß, das dem Fabrikanten oft großen
erursacht. — Bei Anwendung der Auflösebottiche erscheint es dann von
die aufzulösenden Schmelzkuchen in durchlöcherten Gefäßen von Eisen-
s Wasser einzuhängen und den Dampf unter diesen in die Bottiche *a*
ı lassen, durch welches Verfahren die Auflösung beschleunigt wird; die
augen werden dann durch die Hähne *b* abgelassen und der Bodensatz in
Gefäßen vollends ausgelaugt.

31 stellt zwei solcher Auflösebottiche, wie sie für zwei Schmelzkessel
ind, dar, und zwar den ersten im Durchschnitt, den anderen im Profil.

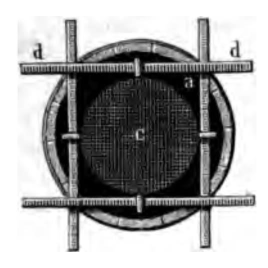
Fig. 31.



derselben mündet die Dampfröhre *g* aus der Dampfleitung *f*, welche
erweitert und durch ein Sieb geschlossen, sowie bis zur Hälfte der Ständer-
eitlichen Oeffnungen versehen ist, um einer Verstopfung durch Kohlen-
den Schmelzkuchen möglichst vorzubeugen. In dem ersten Bottich ist
löcherte Eisenblechgefäß *c* in einem eisernen Rahmen *d* mittelst vier
fgehängt, welches nur entfernt zu werden braucht, sobald nach 18 bis
ungen der Bodensatz herausgenommen werden muß. Fig. 32 (a. f. S.)
Lage des eisernen Rahmens auf dem Bottich und die obere Ansicht des
}.

Die Entleerung des Bodensatzes aus den Gefäßen geschieht durch den Schieber *h*, welcher in dem ersten Bottich angedeutet und in den Boden desselben eingelassen ist. Nach 18 bis 24 Auflösungen wird dieser Schieber geöffnet und der herausfallende breiartige Bodensatz in untergestellten Gefäßen aufgefangen.

Fig. 32.



Das Auslaugen dieser schwarzen, unlöslichen Schmelzrückstände, welche, wie schon erwähnt, neben Schwefeleisen noch viel thierische Kohle enthalten, geschieht in Holzbottichen mit durchlöchertem Senkboden, über den eine Lage Stroh und darüber ein starkes Leinentuch ausgebreitet ist. Dieselben werden, nachdem sie mit den Rückständen ziemlich angefüllt sind, mit kaltem Wasser gefüllt; die unter dem Senkboden ablaufenden Laugen werden zum Auflösen neuer Schmelzen verwendet. Nachdem die Flüssigkeit vollkommen farblos und ohne Reaction auf rothes Lackmuspapier — welches bei Anwesenheit löslicher Schmelztheile gebläut wird — abläuft, nimmt man die Schmelzrückstände aus den Bottichen, und wirft sie auf Haufen, um sie entweder getrocknet als Klärpulver (siehe unten), oder feucht als Düngmittel zu verwerthen.

Reinigung des Rohsalzes.

Das in den Krystallisationsständern abgeschiedene rohe Blutlaugensalz (I. Krystallisation) wird, sammt dem durch die II. Krystallisation vom Chlorkalium befreiten Rohsalz, in Wasser gelöst, die Lauge in gußeisernen Kesseln oder Schalen auf 25° B. mit der Vorsicht verdunstet, daß dieselbe nicht ganz zum Kochen, nur zum schwachen Sieden gebracht und darin erhalten wird, und dann durch ein doppeltes Leinentuch, auf welches eine dünne Schicht getrockneten Schmelzrückstandes gebreitet ist, mit der Vorsicht in den kleineren Krystallisationsständer filtrirt, daß die zuerst ablaufende Lauge aufgefangen und so oft über das Tuch gegossen wird, als noch Kohlentheilchen dieselben trüben. Nach fünftägigem Stehen hat sich aus der weingelben Lauge ein schönes orangegelbes Salz abgeschieden, welches, nachdem noch viermal concentrirte Lauge zur Krystallisation darüber gestellt worden ist, ausgeschlagen wird.

Ausschlagen und Trocknen des reinen Salzes.

Das Ausschlagen des in zolldicker Kruste an den Wandungen der Krystallisationsständer auskrystallisirten Blutlaugensalzes wird in der Weise bewerkstelligt, daß man mittelst eines hölzernen Hammers an die Außenwände des Fasses kräftig schlägt, durch welche Erschütterung die an der Innenseite aufsitzende Salzdecke reißt und in großen Stücken von den Faßwänden abspringt. Die am Boden

sitzenden Krystalle werden mittelst Hammer und Meißel ausgeschlagen, indem sich auch hier durch die Erschütterung die größeren Krystallstücke mit Leichtigkeit ablösen.

Das reine Blutlaugensalz wird nun auf Horden im Trockenraume bei einer Temperatur von 40° bis 50° C. getrocknet. Höhere Temperaturen beschleunigen die Verwitterung der Krystalle und geben dem Salze ein wenig empfehlendes Ansehen.

Die Verpackung geschieht in Kisten oder Fässern von Tannenholz, welche mit Papier ausgelegt oder ausgeklebt werden.

Die theoretischen und praktischen Schmelzresultate.

Nach dem im Vorhergehenden mitgetheilten Verfahren ergeben sich folgende Resultate: 459 Schmelzoperationen in dem birnförmigen Kessel ausgeführt, lieferten 1904,2 kg reines Blutlaugensalz, eine Operation also 4,15 kg.

Im Durchschnitt wurden zu jedem Schmelzproceß verwendet:

Pottasche . . .	11 kg		
Blausalz . . .	26,4 „		
Lumpen . . .	22,1 „	entsprechen	2,6 kg Stickstoff.
Schlappen . . .	11,0 „		1,3 „ „
Thierische Kohle .	4,2 „		0,2 „ „
Eisen	3,7 „		4,1 kg Stickstoff.

Diese Menge Stickstoff sollte der Theorie nach 20,6 kg Blutlaugensalz liefern; da nun statt dessen pro Operation nur 4,15 kg resultiren, so geht daraus hervor, daß

17,55 Kilogramm Lumpen,
8,72 „ Schlappen,
3,85 „ thierische Kohle,

auf die Bildung von Blutlaugensalz gar keinen Einfluß hatten; diese Mengen nun, auf obige 459 Schmelzungen übertragen, ergeben einen Verlust von

8055,45 Kilogramm Lumpen,
4027,73 „ Schlappen,
1767,15 „ thierische Kohle.

Ganz ähnlich gestalten sich die Resultate der Schmelzoperationen in Flammöfen, wie sie von Dr. Karmrodt veröffentlicht wurden und hier im Auszuge folgen.

Die Schmelzen wurden dargestellt aus:

500 Pfund Pottasche

oder aus:

400 Pfund Blausalz,
100 Pfund Pottasche,

oder aus:

350 Pfund Blausalz,
150 Pfund Pottasche.

Die Schmelzen wogen im Durchschnitt 500 Pfund.

1. Bei Zusatz von 500 Pfund Lumpen (mit 16 Proc. Stickstoff) zu je Schmelze wurden erzielt:

	761 Pfund Blutlaugensalz,	
während resultiren sollten . . .	4000 „ „	in 10
	der angewendete Stickstoff betrug 800 Pfund,	Schmelze
	im Blutlaugensalz waren enthalten 152 Pfund,	

also ungefähr $1/6$ Stickstoff verwerthet.

2. Bei Zusatz von 500 Pfund Hornspänen (Abfälle aus Kamm- Knopfmacher-Werkstätten) (mit 16 Proc. Stickstoff) zu jeder Schmelze wu erzielt:

	813 Pfund Blutlaugensalz,	
während resultiren sollten . . .	4000 „ „	in 10
	der angewendete Stickstoff betrug 800 Pfund,	Schmelz
	im Blutlaugensalz waren enthalten 162,6 Pfund,	

also ungefähr $1/5$ Stickstoff verwerthet.

3. Bei Zusatz von 500 Pfund Kuh- und Kälberhaaren (mit 16 P Stickstoff) zu jeder Schmelze wurden erzielt:

	597 Pfund Blutlaugensalz,	
während resultiren sollten . . .	4000 „ „	in 10
	der angewendete Stickstoff betrug 800 Pfund,	Schmelz
	im Blutlaugensalz waren enthalten 119,4 Pfund,	

also ungefähr $1/7$ Stickstoff verwerthet.

4. Bei Zusatz von 600 Pfund Lederabfällen (mit 7 Proc. Stickstoffge zu jeder Schmelze wurden erzielt:

676 Pfund Blutlaugensalz,
während resultiren sollten . . . . 2100 „ „
der angewendete Stickstoff betrug 420 Pfund,
in dem Blutlaugensalze waren enthalten 135,2 Pfund,

also ungefähr $1/3$ Stickstoff verwerthet.

5. Bei Zusatz von 400 Pfund Kohle aus Hornabfällen (zu 7 Proc. Stickgehalt) zu jeder Schmelze wurden erzielt:

811,5 Pfund Blutlaugensalz,

und resultiren sollten . . . 1400 " "

der angewendete Stickstoff betrug 280 Pfund,

in dem Blutlaugensalz waren enthalten 162,3 Pfund,

ungefähr $^{4}/_{7}$ Stickstoff verwerthet.

Die Verkohlung des Hornes wurde in Cylindern von 1 Fuß Durchmesser 5 Fuß Länge ausgeführt, deren je zwei einer überwölbten Feuerung ange-t. Das Horn liefert 50 Proc. Kohle, so daß sich der Stickstoffgehalt in der Hornkohle gewonnenen Menge Blutlaugensalz zu dem des aus unverkohltem erhaltenen Blutlaugensalzes verhält = 57 : 20.

6. Bei Zusatz von 425 Pfund verkohlten Lumpen (bei 12,5 Proc. Stickgehalt) zu jeder Schmelze wurden in 10 Schmelzen erzielt:

878,5 Pfund Blutlaugensalz,

und resultiren sollten . . . . . 2656 " "

der angewendete Stickstoff betrug 531 Pfund,

in dem Blutlaugensalz waren enthalten 175,7 Pfund,

ungefähr $^{1}/_{3}$ Stickstoff verwerthet. Die Lumpen liefern 75 Proc. braune e.

Diese unter den verschiedensten Verhältnissen erzielten, ziemlich gleichlautenden ltate veranlassen unbedingt zu der Folgerung, daß unter Einhaltung der bis üblichen Schmelzmethode weder in offenen noch geschlossenen Gefäßen Effecte t werden können, welche auch nur im Geringsten der Theorie nahe kommen, aus Folgendem wird mit ziemlicher Sicherheit erkannt werden müssen, welche Ursachen der augenscheinlich unvermeidlichen Verluste sind.

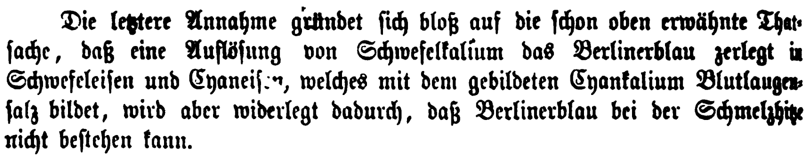
Fürerst steht als ausgemacht fest, daß das Blutlaugensalz in der Schmelze g gebildet nicht vorhanden sein kann, indem

1. bei der Temperatur, bei welcher der Schmelzproceß stattfindet, das Blutlaugensalz, sofern es sich bildete, momentan zerstört wird;

2. durch den in der Schmelze vorhandenen und als Flußmittel wirkenden Ueberschuß von kohlensaurem Kali das Blutlaugensalz zu Cyankalium und sich scheidendem Kohlenstoffeisen zerlegt werden müßte;

3. das zur Blutlaugensalzbildung nöthige Cyaneisen bei der Schmelztemperatur nicht bestehen, mithin sich gar nicht bilden kann.

Die Verbindungen, welche daher in der Schmelze fertig gebildet und aus dem Schmelzproceß direct hervorgegangen sein können und mithin als die Grundlagen des Blutlaugensalzbildungsprocesses (durch die Behandlung der Schmelze mit Wasser) betrachtet werden dürften, sind entweder Cyankalium und Schwefeleisen oder Schwefelkalium und Berlinerblau.



Die letztere Annahme gründet sich bloß auf die schon oben erwähnte Thatsache, daß eine Auflösung von Schwefelkalium das Berlinerblau zerlegt in Schwefeleisen und Cyaneisen, welches mit dem gebildeten Cyankalium Blutlaugensalz bildet, wird aber widerlegt dadurch, daß Berlinerblau bei der Schmelzhitze nicht bestehen kann.

Die erstere Behauptung läßt sich durch das Experiment beweisen, indem

1. Cyankalium im geschmolzenen Zustande auf Schwefeleisen nicht einwirkt;

2. im gelösten Zustande dasselbe zersetzt, indem sich Blutlaugensalz und Schwefelkalium bilden.

Cyankalium und Schwefeleisen sind also die wichtigsten Endproducte des Schmelzprocesses, und ihre Quantität in der Schmelze allein bedingt den Werth derselben.

Ursachen der Verluste.

Die Rohmaterialien und der Schmelzproceß selbst bedingen, je nach der Zusammensetzung der ersteren und der Ausführung des letzteren, gleichzeitig erstens die mögliche Bildung von Salzen, welche die Bestandtheile des Blutlaugensalzes in sich tragen, ohne auf dessen Bildungsproceß zu influiren (Schwefelcyankalium und cyansaures Kali), sodann die Entstehung flüchtiger Stoffe, welche die Elemente des Cyans zum Theil dem Schmelzproceß entführen (Ammoniak und Kohlenwasserstoffe).

Es sind also die schädlichen Salze und die flüchtigen Gase, welche entweder an ihrer Entstehung verhindert, oder, sofern sie gebildet, direct wieder zur Blutlaugensalzbildung verwerthet werden müßten.

Die Bestandtheile der Schmelze und Mutterlauge und deren Einfluß auf den Schmelzproceß.

Nach Brunquell, dessen sehr schätzbare Arbeit ich zum Theil als Unterlage dieser Betrachtungen verwende, ist die mittlere Zusammensetzung einer Schmelze aus 100 Pottasche von 75 Proc. Gehalt, 40 Lumpen, 30 Flechsen, 30 Leder, 10 Eisen:

8,2	Procent	Cyankalium,	
3,33	„	Schwefelcyankalium	= 3,26 Proc. Blutlaugensalz,
2,46	„	cyansaures Kali	= 2,53 „ „
			5,79 Proc. Blutlaugensalz,
2,82	„	schwefelsaures Kali,	
57,56	„	kohlensaures Kali,	
3,10	„	Kieselsäure,	
18,11	„	unlösliche Bestandtheile.	

Schwefelcyankalium bildet sich entweder aus den Thierstoffen,
rockner Destillation sich in Folge ihres Schwefelgehaltes Schwefelcyan-
ı erzeugt, welches durch das vorhandene Kali in Schwefelcyankalium
Ammoniak zerlegt wird, oder durch die Wechselwirkung des in dem
genialze enthaltenen oder aus dem schwefelsauren Kali der Pottasche
Einfluß der thierischen Kohle gebildeten Schwefelkaliums und des
ms, sobald das erstere Salz als Polysulfuret vorhanden ist.
erlegt sich das Schwefelcyankalium aber unter dem Einfluß metallischen
ie dies schon oben erwähnt wurde, in Schwefeleisen und Cyankalium,
) sogar die Annahme rechtfertigen ließe, daß das Cyankalium in der
zum Theil wenigstens, durch die Einwirkung des metallischen Eisens auf
te Schwefelcyankalium sich bilden könne.
cyansaure Kali bildet sich zum großen Theile durch den Einfluß der
ischen Luft auf die flüssige Schmelze; die oft sehr bedeutende Entwicke-
Ammoniak beim Kochen der Schmelze ist der Beweis seiner Gegenwart;
zen Theile kann es von dem Einfluß des schwefelsauren Kali der Pott-
Cyankalium herrühren, indem sich beide Salze zu Schwefelkalium und
ı Kali umsetzen; nach Nöllner kann die Ammoniakentwickelung beim
oceß durch das aus dem Schwefelcyankalium sich bildende Mellon, Mel-
elin herrühren; seine Bildung kann vermieden oder im Entstehen unter-
den durch die Anwesenheit freier Kohle in der Schmelze.
ch einen Ueberschuß von Eisen und Kohle oder Eisen, Kohle
i in der Schmelze ist demnach die Bildung der schädlichen
rhindert und, wie schon oben bemerkt, gleichzeitig eine
Haltbarkeit der Schmelzgefäße bedingt.
Anwesenheit von schwefelsaurem Kali in der Schmelze liefert den
ı Beweis für den Mangel an Kohle, und es darf wohl nach dem Vor-
en festgestellt sein, daß — da bei genügender Kohlenmenge sich weder
: noch schwefelsaures Kali in der Schmelze befinden kann — die An-
schwefelsaurer Salze den Mangel an Kohle voraussetzt und als Prüf-
den Gang der Fabrikation dienen kann.
)lensaures Kali ist der hauptsächlich wirksame Bestandtheil der
es dient einerseits, durch die vorhandene Kohle zu Kalium reducirt,
kaliumbildung, andererseits als Flußmittel, indem nachgewiesen ist,
den Einfluß der Rohstoffe und der sich aus denselben abscheidenden
ner durch die Bildung schwerflüssiger Verbindungen die Schmelzmasse
erden würde, und dadurch die Möglichkeit, die Rohstoffe der Schmelze
ben, aufhören könnte.
Anwendung eines Flußmittels bedingt aber einen vermehrten Aufwand
material, Zeit und Apparaten, und bildet dasselbe zumal, wie hier, ein
s Rohmaterial, welches mit jedem neuen Schmelzproceß an Masse, durch
gung des reducirten Kalium, und an Qualität, durch Ueberführung in
alium und kieselsaures Kali, verliert, so ist, nach Brunquell, uns in
nständen die schwächste Seite des Blutlaugensalzfabrikationsprocesses

Nach den Angaben Brunquells' enthält das Mutterlaugensalz einer Schmelze nach einmal angewendeter Pottasche (von 75,6 Proc.)

71,9 Procent kohlensaures Kali,
11,9 „ kieselsaures Kali,
4,3 „ Schwefelkalium,
1,6 „ Unlösliches,
2,1 „ Wasser.

Der anscheinend geringe Verlust an kohlensaurem Kali erklärt sich daraus, daß bei der ersten Anwendung die Pottasche von dem größten Theile fremder Salze durch die Krystallisation gereinigt wird, und zugleich ihren Wassergehalt größtentheils verliert. Der absolute Verlust würde sich ganz anders herausstellen; 100 Pfund Pottasche geben kaum mehr als 60 Procent des obigen Mutterlaugensalzes (Brunquell). — Durch die fortwährende Reproduction des Flußmittels als Mutterlaugensalz muß dasselbe zunächst an Schwefelkalium in dem Maße zunehmen, als aus Cyankalium und Schwefeleisen Blutlaugensalz später gebildet wird und schließlich, sobald dasselbe keiner Regeneration fähig ist, wenig oder kein kohlensaures Kali mehr enthalten. — Eine Blutlaugensalzfabrik, welche also Jahr aus Jahr ein die Mutterlaugensalze mit Pottasche der Schmelzung einverleibt, wird im ersteren Salze fast nichts als Schwefelkalium besitzen, welches, ohne weiteren Werth für den Blutlaugensalzbildungsproceß, am Ende nur noch die Rolle des Schmelzmittels spielt, so daß uns hier nur die Frage zur Beantwortung bleibt: „Wie wirkt das Schwefelkalium in der Schmelze als Flußmittel."

Sein Einfluß auf den Blutlaugensalzbildungsproceß erstreckt sich auf die mögliche Bildung von Schwefelcyankalium, welcher durch das Vorhandensein von metallischem Eisen in fein vertheiltem Zustande genügend vorgebeugt ist. Ist also seine Einwirkung ungefährdet, so besitzen wir in dem Schwefelkalium ein die Pottasche völlig ersetzendes und billigeres Flußmittel. Kann der Fabrikant bei Anwendung dieses Salzes mit dem Zusatze von Pottasche zurückgehen und nur so viel anwenden, als zur Cyankaliumbildung erforderlich ist, so haben wir in dem Mutterlaugensalze einen werthvollen Körper, welcher, nach Dr. Karmrodt, jeden Augenblick wieder zu kohlensaurem Kali regenerirt werden kann, sobald man seine Lösung mit Spatheisenstein kocht, wobei sich Schwefeleisen und kohlensaures Kali bilden können.

Daß durch die Anwendung des Schwefelkaliums zum Schmelzprocesse der Blutlaugensalzbildungsproceß gewiß in keiner Weise beeinträchtigt ist, sobald, wie dies der Fall war, metallisches Eisen in genügender Menge der Schmelze einverleibt wird, beweist, daß im Verlauf eines Jahres, in welchem fortwährend die eingedampften Mutterlaugen zu den Schmelzprocessen verwendet und Rohwaaren mit thierischer Kohle verschmolzen wurden, wobei sich die Menge des Blausalzes zu der der Pottasche im Durchschnitt wie 2 : 1 pro Schmelze verhielt, die Ausbeute an Blutlaugensalz eine stets gleiche und dem assimilirbaren Stickstoff (siehe unten) völlig entsprechende war, so daß bei Anwendung von 54 Pfund Mutterlaugensalz und 26 Pfund Pottasche, 40 Pfund Lumpen, 25 Pfund Schlappen

Pfund thierischer Kohle die Ausbeute an reinem Blutlaugensalz im Mit-
5512 Schmelzoperationen während eines Jahres 8,9 bis 9 Pfund betrug
ber bedeutend höher stieg, noch herabging. — Aus diesem Grunde möchte
rschlag Bramwell's, statt der Pottasche, zur Ergänzung des in Cyan-
verwandelten Alkalis, das viel wohlfeilere schwefelsaure Kali mit Kohle
t anzuwenden und dieses nach seiner Reduction zu Schwefelkalium mit
quivalenten Menge Eisen zusammenzubringen, nicht ganz ohne Werth für
raxis erscheinen.

Von störendem Einfluß auf den Schmelzproceß erscheint das kieselsaure
welches in seiner Menge in dem Maße zunimmt, als Rohmaterialien ver-
en werden; vor Allem sind es die alten Schuhe, welche Sandtheile genug
führen, um bei jeder Schmelzoperation die Mutterlauge an kieselsauren
reicher zu machen und einen Verlust an unlöslichen kieselsauren Salzen
führen. Es wird durch die Anwesenheit derselben der Schmelzpunkt erhöht,
ch die neu eintretende Kieselsäure ein Theil der Pottasche der Cyankalium-
entzogen. Es bliebe dann das Rathsamste, Schlappen in Substanz der
lze nicht einzuverleiben, sondern sie zu verkohlen und die erhaltene Kohle,
dieselbe fein gemahlen, zu schlämmen, — ein Verfahren, welches den
s geringen Werth dieser Rohstoffe allerdings nur noch weiter herabdrückt,
sie am besten zu vermeiden sein möchten.

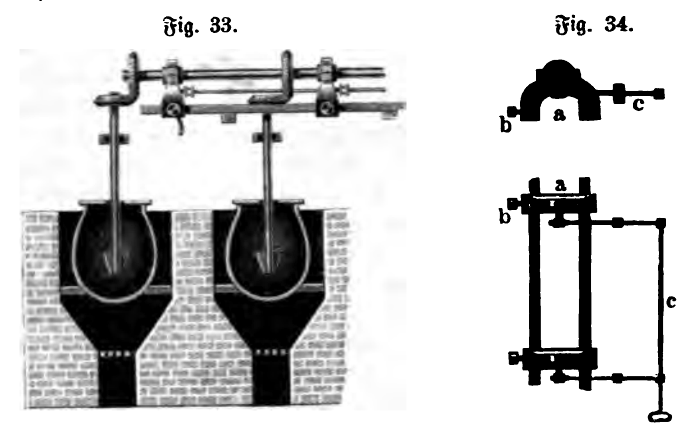
Vorschläge zur Verbesserung des Schmelzverfahrens.

In Bezug auf die Verhinderung der Bildung schädlicher Salze sind nun
ationen in dem Schmelzprocesse vorgeschagen und eingeführt worden, von
en, als der Praxis am leichtesten zugänglich, in der Kürze folgende besprochen
en sollen.

Die oben beschriebenen Flammenöfen und Birnen schließen wegen der an bei-
unvermeidlichen, durch die Rührapparate hervorgerufenen Luftströmungen
ationserscheinungen in der Schmelze nicht aus, wie sich deren Wirkungen
s durch die aus der Schmelzmasse hervorbrechende Flamme, theils durch das
er Schmelze vorhandene cyansaure Kali genügend zu erkennnen geben; um
e zu beseitigen, wendet man in England eiförmige, oberhalb abgeplattete
elzgefäße an (Fig. 33), welche in einer Reihe aufgestellt und mit mechanischen
vorrichtungen versehen sind. Ueber den durch je einen in zwei Hälften ge-
ten, leicht verschiebbaren Deckel geschlossenen Schmelzgefäßen bewegt sich eine
zontale Welle, welche die in die Schmelzgefäße eintauchenden verticalen Schau-
n in auf- und niedergehender Bewegung um ihre Axe dreht, während durch den
weilig zu öffnenden Deckel die einzelnen Schmelzposten eingetragen werden. Nach
endigung des Schmelzprocesses werden durch die Verschiebung des Zapfen-
es *a*, Fig. 34, in welchem die Schaufelaxen sich bewegen, dieselben von der
lze entfernt und aus dem Kessel gehoben, um später, nach einer neuen Be-
ickung von Pottasche, Blausalz und Eisen, wieder eingesenkt zu werden. Das

Zapfenlager *a* ist auf zwei Eisenschienen aufgelegt, wird durch die Sch
an dieselben befestigt und nach Beendigung jeder Schmelze und Oeffn
Schraube mittelst des Griffes *c* nach der Seite geschoben und die Sch
dem Kessel gehoben. Diese Schmelzvorrichtungen sind auf die Erspar
Arbeitskräften berechnet und schließen gleichzeitig, wenigstens während der
den Einfluß der Atmosphäre ziemlich vollständig ab. Es setzen sich ab

Fig. 33. Fig. 34.



Anwendung einige Nachtheile entgegen, welche den errungenen Vortheilen
falls die Spitze bieten; es können nämlich in diesem Apparate die Rohsto
im verkohlten Zustande und gepulvert, mit Pottasche gemischt, angewendet
da das Eintauchen der Rohstoffe in die geschmolzene Masse bei diesen Ap
gänzlich ausgeschlossen ist; die Zunahme der Schwerschmelzbarkeit bei gr
Zusatz von thierischer Kohle gegen Ende der Operation würde die Anwen
dieser Rührvorrichtung völlig ausschließen, sobald nicht die Schmelze bis z
in dünnflüssigem Zustande verbliebe. Zu diesem Zwecke muß aber die Qu
des Flußmittels wenigstens verdoppelt werden, wodurch

1. ein größeres Volumen der Schmelzgefäße,
2. ein größerer Brennmaterialaufwand

bedingt wird. Da nun auch hier jeder der Schmelzkessel seine separate Fe
haben muß, welche hinter demselben in einen unter die Abdampfpfannen ti
Zug ausmündet, so ist diese Einrichtung nur in England, wo Eisen und
kohlen zu sehr humanen Preisen zu beschaffen sind, mit einigem Vorthei
wenden.

Mit gleichzeitiger Berücksichtigung der Schmelzofenconstruction hat in
Zeit Habich eine Einrichtung empfohlen, nach welcher der Schmelzofen s
richten ist, daß die intensivste Hitze im Schmelzraum entwickelt und dab
Schmelzproceß um Vieles abgekürzt wird, indem er den etwas zwei
Grundsatz aufstellt, daß, je kürzer die Schmelzzeit, desto größer die Ausl
Blutlaugensalz. Zu diesem Zwecke muß zunächst den beiden Bedingunge
ständige Verbrennung des Brennmateriales behufs der Erzeugung möglichs
Wärmemengen, und vollständige Ausnutzung der entwickelten Wärme an d

Bestimmung, Rechnung getragen werden. Die erstere Aufgabe glaubt er in
lnwendung des in seinem Werkchen über rauchverzehrende Oefen von Dr. Gall
r 1855) beschriebenen Heizapparates genügend erfüllt zu sehen; der zweiten
rderung wird dadurch Genüge geleistet, daß die gußeiserne Schmelzschale
28) mit einer Rippe unter dem Boden versehen ist, wodurch der Raum
· derselben in zwei Theile zerlegt wird. Das Mauerwerk wird so aufgeführt,
)ie Flammenzüge aus dem Feuerschlote des Gall'schen Ofens über die be-
te Schmelzschale hinweg in die eine Kammer unter der Schale und von
: durch die andere in den Schornstein abgeführt werden. Die Oeffnung zum
ragen der Schmelzmaterialien ist mit einer doppelwandigen, gut schließenden
ifernen Thür zu versehen, die nicht ohne Noth (?) geöffnet werden darf. Da
nun der Autor über die Dimensionen der Schmelzöfen eben so in Zweifel
wie er uns bei völlig verschlossener und ohne Noth nicht zu öffnender Ein-
hür über die vortheilhafteste Art der Beschickung und Umrührung der Roh-
rialien während der Schmelzung keine Auskunft ertheilt, so müssen wir das
je als einen Vorschlag betrachten, dessen praktische Bewährung durch dieselbe
r zunächst bewiesen werden und dessen Detaillirung durch eben dieselbe zunächst
jen muß, ehe das Verfahren — jedenfalls in seinen Principien anerkennens-
) — praktische Vollgültigkeit beanspruchen darf.

Die Verwerthung der flüchtigen Gase.

Wenn bei Besprechung der aus der Wechselwirkung der Rohmaterialien ent-
igenden Resultate in den qualitativen und quantitativen Verhältnissen der
:en einerseits, und in den durch den Schmelzproceß entstehenden Salzen an-
seits vielfache Quellen der Verluste erkannt wurden, wie sie in der Blut-
ensalzfabrikation nach der bisherigen Verfahrungsweise auftreten, so treten
lben in ihrer Bedeutung wesentlich gegen diejenigen in den Hintergrund, welche
) die während der Schmelzoperation sich entwickelnden gasförmigen Stoffe
orgerufen werden. Der Stickstoff der Rohstoffe ist, nächst dem Kohlenstoff,
wichtigste Element im Blutlaugensalzbildungsproceß und sein quantitatives
reten in den Rohmaterialien wie in den Producten des Schmelzprocesses bildete
Vorhergehenden den einzigen Maßstab zur Beurtheilung der erzielten Resultate.
Seine Fixation im Momente seines Ausscheidens aus der organischen Masse
ie hauptsächlichste Aufgabe, welche im Verlaufe der Schmelzoperationen gelöst
en muß, soll die Praxis der Theorie das Gleichgewicht halten, und hier ist es
, wo wir den nach der bisherigen Verfahrungsweise unvermeidlichsten
uften für den ganzen Fabrikationszweig begegnen.

Mit vollem Rechte ist daher das Augenmerk der Praktiker der Neuzeit auf
Seite des Processes gerichtet gewesen und nach dieser Richtung hin sind die
reichsten Vorschläge gethan worden, von welchen die hervorragendsten Erwäh-
g finden sollen, nachdem wir zuvor einen Blick auf die Veränderungen geworfen
n, welche die thierischen Rohstoffe unter dem Einfluß des Schmelzprocesses
jren.

Die stickstoffhaltigen organischen Massen werden bei einer Temperatur, welche nicht weit über dem Kochpunkt des Wassers liegt, bereits in der Weise verändert, daß sie sich unter Wasserdampf- und Ammoniakentwickelung schwärzen und nach und nach, unter Hinterlassung einer stickstoffreichen Kohle, vollkommen zersetzen. Das Bestreben der in diesen hochatomisirten Proteïnstoffen aufgespeicherten und verdichteten Elemente, Dampf- respective Gasform anzunehmen, wächst mit der auf sie wirkenden Temperatur und artet, bei sehr hohen Wärmegraden, in eine vollkommene Elementarspaltung aus. Zwischen diesen Grenzen der anfangenden und vollständigen Zersetzung liegen die verschiedenen Zersetzungserscheinungen und die damit Hand in Hand gehenden Zersetzungsproducte, welche bei Einwirkung verschiedener Temperaturgrade auf die Proteïnstoffe bei Luftabschluß resultiren, die wir unter dem allgemeinen Begriff der Verkohlung zusammenfassen. Hierbei gilt nun das aus dem Vorhergehenden sich von selbst ergebende Gesetz: „Je niedriger die Zersetzungstemperatur, desto höher atomisirt, desto dichter die Zersetzungsproducte, desto stickstoffreicher die zurückbleibende Kohle; je höher die Zersetzungstemperatur, desto größer die Menge gasförmiger, desto geringer die Quantität fester Sublimations- oder flüssiger Destillationsproducte, desto stickstoffärmer die zurückbleibende Kohle.

In Bezug auf letztere gilt hierbei noch, daß ihre Dichtigkeit mit ihrem Stickstoffgehalt, also mit der Temperatur, unter welcher sie resultirte, abnimmt.

Unter den flüssigen oder festen Destillationsproducten ist es vor Allem die Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff, das Ammoniak, und die ihm verwandten stickstoffhaltigen, meist flüssigen Basen, das Anilin u. A., welche sich bilden und in um so complicirteren Atomcomplexen auftreten, je mehr den sich spaltenden Elementen durch Einfluß einer niedrigen Zersetzungstemperatur Zeit zu ihrer Gruppirung vergönnt war.

Diese Zersetzungserscheinungen sind in ihren Producten verändert, sobald die Verkohlung der Thierstoffe unter dem Einfluß fixer Alkalien stattfindet.

Läßt man erstere, in einer Aetzkalilösung vertheilt, mit dieser zur Trockne verdunsten, so entweicht nur Ammoniak, bei stärkerer Erhitzung Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff, und im Rückstande bleibt, wie dies Karmrodt bestätigt, eine stickstoffreiche, kohlige Masse, in welcher das Kali mit stickstoffhaltigen Verbindungen vereinigt zu sein scheint; wird letztere längere Zeit einer starken Schmelzhitze ausgesetzt, so verbleibt, unter fortschreitender Ammoniakentwickelung, ein Gemisch von kohlensaurem Kali, Schwefelkalium und Cyankalium mit Kohle. Aehnlich gestalten sich die Producte bei Anwendung von Pottasche. Dieselben Erscheinungen werden resultiren, sobald man die Rohstoffe direct mit schmelzender Pottasche in Berührung bringt. Hierbei werden, soll die Bildung von Cyankalium ermöglicht werden, zuerst bestimmte Mengen von Rohstoffen vollständig verkohlt sein müssen, damit die rückbleibende Kohle reducirend auf das kohlensaure Kali wirken könne, damit sich Kalium oder wenigstens Kaliumoxyd bilde, welches nun einen Theil der stickstoffhaltigen Zersetzungsproducte zur Bildung salzartiger Verbindungen beansprucht, aus welchen, unter dem dauernden Einfluß der Wärme, endlich Cyankalium hervorgeht. Das Ammoniak entweicht hierbei

[illegible] freies Ammoniak, theils als kohlensaures Ammoniak. Darf man hier[illegible] dies oben geschehen, gleichzeitig die Bildung von Cyanammonium an[illegible] so scheint auch die Annahme gerechtfertigt, daß sich letzteres mit dem [illegible] kohlensauren Kali zu kohlensaurem Ammoniak, welches entweicht, [illegible]kalium umsetzt.

[illegible] Verlust an Ammoniak ist ein Verlust an Cyan, denn ersteres kann, [illegible] Einfluß glühender Kohle, in Cyan respective Cyanammonium umge[illegible]; die Menge des entweichenden Ammoniaks kann daher vermindert [illegible] sobald man demselben Gelegenheit giebt, möglichst großen Mengen von [illegible] Kohle und schmelzender Pottasche zu begegnen; sie mehrt sich mit dem [illegible] der letzteren. Völlig zu beseitigen ist sie, unter Einhaltung der im Vor[illegible] geschilderten Schmelzverfahren, nicht.

[illegible] Verminderung kann aber bei letzteren unter allen Bedingungen eintre[illegible] man:

1. Der in dem Schmelzgefäße befindlichen Pottasche und dem Blausalze bei [illegible] der Schmelzung Kohlenpulver zumischt, ehe die Rohstoffe eingetragen wer[illegible]mit ebensowohl die Pottasche zu Kaliumoxyd reducirt, als zur Cyankalium[illegible] geschickt gemacht werde;

2. wenn man die Rohstoffe sofort unter die schmelzende Masse taucht und [illegible] Zeit darunter verweilen läßt, damit die sich entbindenden Gase eine mög[illegible] Schicht schmelzender Masse durchstreichen müssen, und die Zersetzung [illegible]moniaks begünstigt ist.

Die Vorschläge, welche unter Berücksichtigung der hier entwickelten Erschei[illegible] gemacht worden sind, richten sich in der Hauptsache auf möglichst vollstän[illegible] Verwerthung der Destillationsproducte der Thierstoffe zur Bildung von [illegible]lium.

Unter diesen Vorschlägen treten zunächst die s. Z. von Brunquell [illegible]gegangenen in den Vordergrund. Das von ihm empfohlene Schmelzver[illegible] ist von dem früheren dadurch wesentlich verschieden, daß er die aus den thierischen [illegible]ffen im Schmelzproceß entwickelten, ammoniakalischen Dämpfe nochmals [illegible] Schmelzgemisch von Pottasche und Thierkohle durchstreichen läßt und dadurch [illegible] Umsetzung des Ammoniaks in Cyanalkalien in einer Arbeit herbeizu[illegible] strebt.

Er construirte zu diesem Zwecke cylindrische gußeiserne Schmelzgefäße, deren [illegible] untere Hälfte mit einem Gemisch von thierischen Rohstoffen und Pottasche, [illegible] oberer Theil mit einem Gemisch von thierischer Kohle und Pottasche be[illegible] wurde.

Indem nun Brunquell zuerst den in der oberen Hälfte des Schmelzgefäßes [illegible] Inhalt zur Schmelzung brachte, schuf er eine Flüssigkeit, durch welche [illegible] bei späterer Erhitzung des unteren Kesselinhaltes auftretenden Gase hindurch [illegible] Ammoniak unter dem Einfluß der vorhandenen Kohle im oberen Schmelz[illegible] sich in Cyankalium umsetzen konnte.

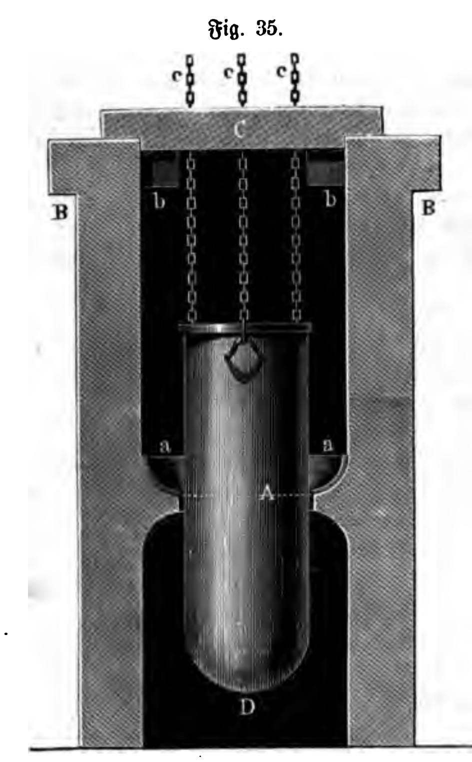
Als Vortheile dieser Anordnung hebt Brunquell hervor: 1) daß alle [illegible]licirten Röhrenverbindungen wegfallen, da die Erzeugung und Verwendung der [illegible] aus den Rohmaterialien in demselben Gefäße geschieht; 2) daß diese Gase

absolut gezwungen seien, ihren Weg mitten durch die schmelzende Masse zu nehmen; 3) daß mit einer Operation sowohl die gasförmigen Producte, wie auch die rückständige Kohle verwerthet werden, während bei einer getrennten Verkohlung die verkohlten Stoffe in einer besonderen Arbeit behandelt werden müßten; 4) würden auch die geringsten Rohmaterialien in dem Verfahren noch Verwerthung finden können.

Von den in Vorschlag gebrachten zwei Apparaten fügen wir hier die Skizze desjenigen bei, der, günstige Erfolge vorausgesetzt, als der in der Construction einfachste zunächst Berücksichtigung beanspruchen könnte.

Fig. 35 *A* das gußeiserne Schmelzgefäß, *B* der runde Schachtofen, *aa* die Füchse von der dahinter liegenden Feuerung, *bb* Füchse, die nach der Esse führen. *D* Gewölbe unterhalb des Ofens, *ccc* Ketten, an denen das Schmelzgefäß hängt; sie würden zweckmäßig durch eine Hebevorrichtung bei *D* ersetzt werden. Ein Rührer läßt sich leicht anbringen.

Fig. 35.



Von diesem hier in Vorschlag gebrachten Apparate lassen sich unläugbar günstige Resultate in Betreff der zu erzielenden Ausbeute an Cyankalium (resp. Blutlaugensalz) erwarten, doch setzen sich der Anwendung der hohe Anschaffungspreis desselben und die Schwierigkeit seiner völligen Reinigung von der Schmelzmasse, selbst wenn derselbe mit einer Abstichöffnung versehen wäre, entgegen. Wenn man weiß, daß ebenso durch den Einfluß des directen Feuers von außen, noch mehr durch die Bestandtheile der Schmelze im Innern, immer zumal der untere Theil des Schmelzkessels einer fortschreitenden Zerstörung in seiner Masse ausgesetzt ist, so stellt sich jedenfalls dem Praktiker die mit dem Untauglichwerden des Kessels stets Hand in Hand gehende theilweise Zerstörung des Feuerraumes, wie sie aus beistehender Zeichnung zu befürchten steht, und dessen jedesmalige Erneuerung als eine schwer zu beseitigende und die Einführung dieses Schmelzapparates wenig fördernde Schwierigkeit entgegen, der sehr complicirten und praktisch kaum ausführbaren Rührvorrichtung nicht zu gedenken.

Mit diesem Vorschlage ist aber des in Brunquell's Abhandlung einleitend hervorgehobenen und als hauptsächlichste Verlustquelle erachteten Aufwandes an

ttasche (als Flußmittel) in sehr untergeordneter Weise abhelfend gedacht; im gentheil setzt die Flüssigkeit des oberen, zur Cyanbildung aus den im unteren hmelzraume entweichenden Ammoniakdämpfen bestimmten Gemisches von Pott= he und Kohle eine nicht unbedeutende Menge der ersteren voraus, sollen die ise im Stande sein, diese Masse zu durchdringen; und ist diese geschmolzene hicht nicht eine ziemlich hohe, so steht wohl auch hier noch ein nicht unbedeu= der Verlust an verwerthbarem Stickstoff zu befürchten.

Hinsichtlich dieses Punktes glaubt nun Dr. Karmrodt durch eine neue rstellungsweise des Blutlaugensalzes beim geringsten Aufwand von Pottasche Anforderungen der Praxis entsprochen zu haben.

Er suchte zunächst zu bestätigen, daß die thierische Kohle den assimilirbarsten ickstoff enthalte, und die ammoniakalischen Gase, welche beim Schmelzen mit en Thierstoffen auftreten, nur in geringem Maße ihren Stickstoffgehalt zur anbildung verwenden, und aus seinen Versuchen ist zu entnehmen:

1. daß ammoniakalische Gase Cyanbildung bewirken können, wenn sie in ter Rothglühhitze mit Kohle und kohlensaurem Kali zusammentreffen;

3. daß die Gase der für sich verkohlten Stoffe, über glühendes Kohlenkali eitet, mehr Cyankalium bilden, als wenn die Thierstoffe mit einem gewissen theile Pottasche gemengt zum Verkohlen gebracht werden;

3. daß die Kohle, welche beim Verkohlen thierischer Stoffe für sich resul- t, weniger Cyankalium giebt, als wenn sie mit einem gewissen Antheile Pott= he gemengt zum Verkohlen gebracht wird, um sie später in der oben beschriebe= Weise mit Pottasche zu verschmelzen.

Indeß sind die zu diesem Zwecke von Dr. Karmrodt angewendeten und pfohlenen Schmelzeinrichtungen den Anforderungen der Praxis so wenig ent= echend, daß dem vorgeschlagenen Verfahren keine Tragweite zur Erzielung nstigerer Resultate beizulegen sein dürfte.

Blutlaugensalzfabrikation auf nassem Wege.

Dennoch darf der Gedanke, das durch Ueberleiten von Ammoniak oder am- niakalischen Gasen über glühende Kohlen resultirende Cyanammonium zur utlaugensalzbildung zu verwerthen, nicht aufgegeben werden, und um so will= nmener erscheint uns der in Brunquell's trefflicher Arbeit gemachte dritte rschlag, welcher ein Verfahren bekannt macht, nach welchem das auf obige eise erzielte Cyanammonium zur Blutlaugensalzbildung auf nassem Wege ver= rthet wird. Es fallen durch dasselbe der schon mehrfach erwähnte Verlust an ttasche und die mit ihrer Wiedergewinnung als Blausalz verbundenen Kosten weg; es ist die Möglichkeit gegeben, die Pottasche durch die bedeutend wohl= lere Soda zu ersetzen (vorausgesetzt, daß sich das Ferrocyannatrium als ein wer lösliches, leicht verwitterndes Salz in der Praxis gleich bewähren würde). können bei diesem Verfahren auch stickstoffärmere Rohstoffe, z. B. Knochen, wendet werden, und endlich ist es möglich, denjenigen Theil des Ammoniaks,

8*

der der Umwandlung in Cyan entgeht, wieder in den Kreis der Fabrikation zurückzuführen.

Aus den mit Herrn Weber aus Münster gemeinschaftlich angestellten Versuchen läßt nun Herr Brunquell folgendes Verfahren hervorgehen:

„Die Verkohlung unterscheidet sich von der jetzt zum Theil üblichen schon dadurch, daß man zu dem vorliegenden Zweck allen Stickstoff möglichst in Gasform auszutreiben, dort aber eine möglichst stickstoffreiche Kohle zu erhalten suchen muß.

Man verkohlt die Rohstoffe zuerst für sich, so daß man eine leicht zerreibliche Kohle erhält, die man innig mit zu Staube gelöschtem Kalkhydrat mischt und nochmals destillirt. Der Rückstand würde ein treffliches Düngemittel geben.

Die Umwandlung des Ammoniaks in Cyanammonium erfolgt, indem die Gase durch stark glühende Chamotteröhren streichen, die mit nußgroßen Stücken Holzkohle angefüllt sind. Eiserne Röhren zersetzen im glühenden Zustande das Cyanammonium unter Bildung von Kohlenstoffeisen und sind daher nicht anwendbar.

Je enger und je länger die Chamotteröhren angefertigt werden, desto besser ist es; die von mir versuchten hatten 4 Zoll im Lichten und 6 Fuß Länge. Sehr geeignet für vorliegenden Zweck halte ich die von Crall*) beschriebenen englischen Gasöfen für combinirte Anwendung von eisernen und Chamotteretorten.

Der Verbrauch an Holzkohle ist sehr unbedeutend; es genügt, von Zeit zu Zeit wenig frische nachzuthun. Vor die beiden Enden der Röhren bringt man durchlöcherte Thonscheiben, um das Verstopfen der Zu- und Ableitungsröhren in den eisernen Köpfen zu verhüten. Ehe das Durchleiten der Gase beginnt, ist darauf zu sehen, daß sich die Röhren in voller Gluth befinden; abgesehen von dem Verluste gehen sonst Theerdämpfe unzersetzt durch und verunreinigen die nachfolgende Flüssigkeit; es hängt hier Alles von der richtigen Leitung der Operation ab, und ich verhehle nicht, daß in dieser Beziehung noch manche Erfahrungen zu machen sein werden.

Die Umwandlung des Cyanammoniums in Blutlaugensalz erfolgt durch Vermittelung des Eisenvitriols. Was die praktische Ausführung betrifft, so ist die Schwierigkeit dabei eine vollständige Absorption des Cyanammoniums, also eine möglichst lange Berührung der Gase mit der Eisenvitriollösung, ohne dadurch einen großen Gasdruck zu erzeugen, da einmal, wie die Erfahrung gelehrt hat, die Qualität der Knochenkohle dadurch verschlechtert wird und sodann der Verlust durch Undichtheit der Apparate proportionirt mit dem Gasdrucke wächst.

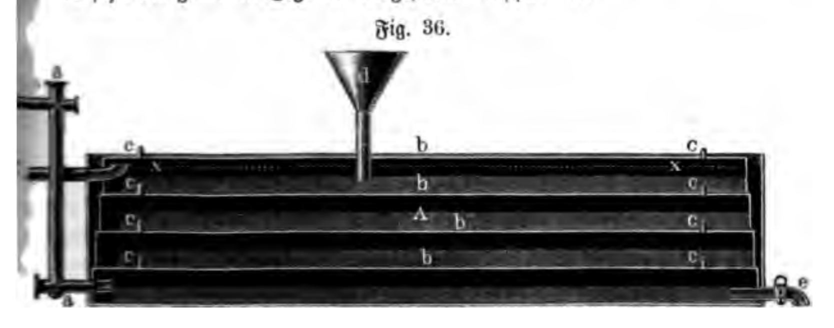
Ich habe zu diesem Zwecke einen Apparat angewendet, welcher sich durch seine Einfachheit und fast beliebig zu vergrößernde Wirksamkeit für diese und ähnliche Zwecke sehr empfehlen dürfte. Denken wir uns einen Kasten von etwa 6 Fuß Länge, 2 Fuß Breite, 8 Zoll Höhe und in demselben vier flache Kästen von 2 Zoll Randfläche mit ihrer Oeffnung nach unten gekehrt, einer auf dem anderen aufgestellt, in dem Boden des letzteren abwechselnd auf dem einen, bei dem nächsten auf dem anderen Ende der schmalen Seite Ausschnitte angebracht, den

*) Polytechn. Journ. Bd. CXXXI, S. 129.

Kasten mit Flüssigkeit gefüllt und lassen nun unter der ersten dieser Scheidewände das eintreten, so wird sich solches unter derselben zu einer immer größer werdenden Blase (ungefähr wie die Luftblasen unter dem Eise) ausbreiten, bis sie die Oeffnung am Ende des Bodens erreicht hat, durch welche sodann die Gase in einzelnen Blasen aufsteigen, um unter dem zweiten, dritten und vierten Boden dasselbe Spiel zu beginnen. Theoretisch genommen ist fortwährend eine Gasschicht von 4 mal 12 = 48 □Fuß in Berührung mit der Flüssigkeit und es beträgt die Länge des von den Gasen zurückgelegten Weges 4 mal 6 = 24 Fuß, der Druck aber nicht mehr als eine entsprechende Flüssigkeitsäule von nicht ganz Zoll. An einem solchen Kasten wären außerdem noch anzubringen: 1. ein Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit; 2. ein etwas unter den Flüssigkeitsspiegel reichender Trichter zum Füllen; 3. ein Ableitungsrohr für das Gas, welches dasselbe nach dem Ofen zur Verbrennung leitet, und in welches man, um Explosionen zu vermeiden, eine mit feinen Drahtnetzen gefüllte Büchse einschaltet. In diesem speciellen Falle, wo sich in der Flüssigkeit ein Niederschlag bildet, ist es allerdings wünschenswerth, zwischen jedem Fache kleine Rührapparate, die durch Stopfbüchsen gehen, anzubringen."

Beschreibung des in Fig. 36 dargestellten Apparates:

Fig. 36.



a a das Gaszuleitungsrohr; *A* der Kasten von Eisenblech; *b b* flache Kästen, ebenfalls von Eisenblech, die Oeffnungen nach unten gekehrt: *c c* Handgriffe zum Herausnehmen derselben; *d* Fülltrichter; *e* Abzugshahn; *f* Ableitungsrohr; *x x* Flüssigkeitsspiegel. Da wo die Röhren *a* und *f* in den Kasten einmünden, haben die Seitenwände der Kästen *b b* natürlich entsprechende Ausschnitte.

Endlich würde man statt eines großen besser zwei kleinere Apparate der Art anwenden und zwar so, daß man die Flüssigkeit von dem einen auf den anderen brächte, wodurch es möglich würde, den Eisenvitriolgehalt der Flüssigkeit, ohne Cyanammonium zu verlieren, vollständig auszufällen. Die von dem ersten Kasten abfließende Flüssigkeit besteht also eigentlich nur aus schwefelsaurem Ammoniak und suspendirtem Eisencyanür, Eisenoxydulhydrat mit etwas Schwefeleisen. Zur Darstellung von 300 Centnern Blutlaugensalz sind erforderlich 187,3 Centner Cyanammonium; diese verlangen zu ihrer Umbildung 600 Centner Eisenvitriol und geben dabei 243 Centner schwefelsaures Ammoniak. Durch Absetzen und Filtriren werden beide getrennt; die ziemlich concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (man muß natürlich keine zu verdünnte Eisenvitriollösung neh-

men) wird eingedampft und entweder das Salz an Alaunwerke verkauft, oder mit Kalk gemischt den thierischen Stoffen beigemengt, um ebenfalls noch in Cyan umgebildet zu werden; die Waschwasser dienen zur Auflösung neuer Mengen Eisenvitriol. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Pottaschelösung gekocht und so in Blutlaugensalz übergeführt. Der Rückstand endlich wird weggeworfen, oder, wenn man rohe Salzsäure zur Verfügung hat, darin gelöst, um anstatt des Eisenvitriols zu dienen. Die Waschwasser dienen zum Verdünnen neuer Pottaschelösungen; die Mutterlaugen werden ohne Weiteres wieder zu demselben Zwecke angewendet.

Es ist nicht zu läugnen, daß der diesem Verfahren zu Grunde liegende Ideengang die Erwartung günstiger Resultate rechtfertigt, so daß es nur Sache der Praxis ist, denselben zu bestätigen. In dieser Beziehung treten uns zwei störende, von Herrn Brunquell theilweise hervorgehobene Einflüsse entgegen, das sind: erstens die Unhaltbarkeit der Chamotteröhren und zweitens der Brennmaterialaufwand. Die Haltbarkeit der Chamotteröhren kann zweifelsohne wesentlich durch Einschaltung eines Exhaustors zwischen dieselben und den Absorptionsapparat gehoben werden, wie solcher bei den Gasfabriken, in welchen Thonretorten angewendet werden, gebräuchlich ist, und dessen Anwendung zumal dann von Vortheil erscheint, sobald irgend eine billige Triebkraft zur Hand ist. Der Aufwand an Brennmaterial kann durch die gleichzeitige Verwendung der ammoniakfreien Verkohlungsgase nur um sehr wenig herabgedrückt werden und ist jedenfalls, da jedes Atom Ammoniak einen zweimaligen Weg durch die Zersetzungsröhren zu machen hat, ein nicht geringer.

Nichtsdestoweniger ist die Idee eigenthümlich und in ihren Folgerungen reich genug, um praktisch näher geprüft und ausgebeutet zu werden; sie wird in ihren Erfolgen höchst weittragend, sobald es gelingt, nach dieser Methode den Stickstoff der Atmosphäre zur Blutlaugensalzbildung mit Vortheil zu verwerthen. Bis jetzt sind jedoch alle Vorschläge in dieser Richtung an den praktischen Schwierigkeiten und den sehr geringen Ausbeuten gescheitert, die zum Vorschein kamen, so oft man letztere Idee zu verwirklichen versuchte.

Statt dessen hat sich in neuerer Zeit das Bestreben Geltung zu verschaffen gesucht, Ammoniakverbindungen direct in den Betrieb der Blutlaugensalzfabrikation einzuführen.

In dieser Richtung ist zuerst eines Fabrikationsverfahrens zu gedenken, welches seine Producte schon 1862 auf der Londoner Ausstellung vertreten hatte und welches, von A. Gelis in Paris herrührend, in der Weise gehandhabt wurde, daß man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Schwefelammoniumlösung (Schwefelkohlensaures Ammoniak) in einer Destillirblase mit Schwefelkalium auf 200° C. erhitzte, das entweichende Schwefelammoniumgas auffammelte und verdichtete und das rückständige hierbei gebildete Schwefelcyankalium in einer gußeisernen Schale mit Eisengranalien zusammenschmolz, um zunächst Schwefeleisen und Cyankalium zu erhalten, welche bei Auflösung der Schmelzmasse in Wasser unter Erwärmung auf 60° C. in Blutlaugensalz und Schwefelkalium umgewandelt wurden.

Die Durchführbarkeit dieses Verfahrens in der fabrikmäßigen Darstellung des Blutlaugensalzes hängt nicht nur von der Möglichkeit einer leichten und billigen Darstellungsweise des Schwefelkohlenstoffs einerseits und des Schwefelammoniums andererseits ab; es stellen sich demselben auch im weiteren Verlauf der Operation alle jene Schwierigkeiten entgegen, welche die Bewältigung großer Schmelzmassen und die Erzielung verhältnißmäßig geringer Ausbeuten an reinem Material in der Praxis mit sich führen.

Auch dieses Verfahren scheitert an der Unvollständigkeit des Zersetzungsprocesses des Schwefelcyankaliums in Cyankalium beim Zusammenschmelzen mit metallischem Eisen, und die Unmöglichkeit der vollständigen Abhaltung der atmosphärischen Luft von der Schmelzmasse während der Operation ist die Ursache einer theilweisen Oxydation, die andererseits dieselben Verluste mit sich führt, wie sie schon oben bei Besprechung des Schmelzverfahrens hervorgehoben wurden.

Von diesem Vorwurf ist auch das von dem Verfasser dieses im Jahre 1863 bekannt gegebene Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation unter Anwendung von schwefelsaurem Ammoniak im Schmelzproceß nicht freizusprechen. Die Mittheilung desselben erfolgt daher nicht, um es besonders zu empfehlen, vielmehr um hierbei auf eine Verlustquelle aufmerksam zu machen, die sich bei Anstellung der Schmelzversuche herausstellte, und in den bisher angewendeten Methoden des Schmelzverfahrens überhaupt bisher ganz übersehen worden ist:

Krystallisirtes, schwefelsaures Ammoniak spaltet sich bei trockner Erhitzung in freies Ammoniak und Schwefelsäurehydrat. Nimmt man die Zersetzung unter Zusatz von Schwefelpulver vor, so erzeugt sich doppelt schwefligsaures Ammoniak und dieses spaltet sich bei höherer Temperatur wieder in Ammoniak, schwefligsaures Gas und Wasserdampf.

Setzt man aber zu dem Gemisch von schwefelsaurem Ammoniak und Schwefel noch Kohlenpulver, so tritt bei der Erhitzung dieses Gemenges neben schwefligsaurem Ammoniak auch Schwefelcyanammonium auf, welches zum Theil in dem im Retortenhalse befindlichen weißen Sublimat enthalten, zum Theil in dem vorgeschlagenen Wasser des Recipienten gelöst ist. Findet jedoch die Zersetzung des obigen Gemisches unter gleichzeitiger Einwirkung von schmelzendem Schwefelkalium statt, so wird unter Bildung von Schwefelcyankalium, Schwefelammoniumgas und Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Demnach entsteht durch Einwirkung eines Gemisches von schwefelsaurem Ammoniak Schwefel und Kohle auf schmelzendes Schwefelkalium zunächst Schwefelcyankalium in der Schmelzmasse, Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff entweichen gasförmig, so daß die Hälfte des in Form von schwefelsaurem Ammoniak angewendeten Stickstoffs als Cyan in der Schmelze verbleibt, der andere Theil durch geeignete Condensationsapparate wieder zu schwefelsaurem Ammoniak übergeführt werden kann. Das erzeugte Schwefelcyankalium setzt sich unter dem Einfluß von metallischem Eisen in Cyankalium und Schwefeleisen um, welches letztere wieder dazu dient, um die Bildung von Blutlaugensalz in der Schmelzlösung zu bewirken. Bei den nach dieser Theorie ausgeführten praktischen Schmelzversuchen wurden 250 g illyrische Pottasche mit 50 g Schwefel und 50 g Kohlenpulver gemischt, in einen Schmelztiegel eingetragen und so lange erhitzt, bis die anfangs

stark schäumende Schmelzmasse ruhig zu fließen begann; während dieser Operation wurden in einem Mörser 40 g schwefelsaures Ammoniak mit 9 g Schwefel und 10 g Holzkohlenpulver gemengt und mit Braunkohlentheer zu einem leicht formbaren Teige umgewandelt, welcher in fünf gleiche Theile gebracht, nach und nach und unter fortwährendem Umrühren der Schmelzmasse in diese eingetragen wurde. Nach jedesmaligem Zusatz eines Theiles dieses Theergemisches erfolgte ein Dickwerden der Schmelzmasse, weshalb das Feuer verstärkt werden mußte, bis das durch die Einwirkung des schmelzenden Schwefelkaliums auf das Salzgemisch bedingte Aufschäumen aufgehört hatte. Nachdem die ganze Menge des letztern eingetragen, wurde der Tiegel gut bedeckt noch längere Zeit stark erhitzt und nun in einzelnen Portionen 68 g Eisenfeilspäne zugefügt. Hierbei entwickelten sich heftig explodirende Gase, die Masse schäumte stark auf und wurde nach dem Eintragen der Eisenfeilspäne und nach Aufhören des Schäumens in eine zu bedeckende Eisenschale entleert.

Die Schmelzmasse hatte nach dem Erstarren das Aussehen einer guten Blutlaugensalzschmelze, löste sich leicht in Wasser von + 70° C.; die Lösung wurde nach längerer Digestion bei dieser Temperatur filtrirt, der Rückstand zum größten Theil Schwefeleisen enthaltend, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und die gesammelte Flüssigkeit auf das Volum von 3 Liter gebracht. Von dieser Lösung wurden je 100 cbcm auf ihren Gehalt an Blutlaugensalz durch vorsichtiges Eindampfen, Glühen des Verdampfungsrückstandes mit Salpeter und Wägung des dabei gebildeten Eisenoxydes geprüft.

Das die Lösung der Schmelze anfangs grün färbende gelöste Schwefeleisen war durch wiederholte Erwärmung und Filtration vorher entfernt worden.

Der Theorie nach liefern nach diesem Verfahren 40 g schwefelsaures Ammoniak 21,35 g reines Blutlaugensalz und 10,30 g Schwefelammonium. Die Analyse obiger Schmelze ergab 20,16 g Blutlaugensalz, also 94,42 Procent des theoretischen Effectes.

Ein anderer Schmelzversuch, unter Einhaltung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt ergab 91,31 Procent der theoretischen Ausbeute, während in den Fällen, in welchen entweder die Umsetzung des kohlensauren Kalis in Schwefelkalium, oder die Umwandlung des Schwefelcyankaliums in Cyankalium durch den Einfluß des Eisens auf die Schmelzmasse nicht vollständig abgewartet wurde, Ausbeuten von nur 41 bis 54 Procent des theoretischen Effectes an Blutlaugensalz erzielt wurden.

Es ist durch diese Thatsachen und die oben erhaltenen sehr günstigen Resultate zunächst die Möglichkeit der Blutlaugensalzbildung unter Einführung des schwefelsauren Ammoniaks als Stickstoffquelle in dem Schmelzproceß festgestellt, sowie der schon oben hervorgehobene Werth des Schwefelkaliums für die Durchführung der Schmelzoperation constatirt worden. Hierbei ist die Condensation der aus der Schmelzmasse entweichenden Ammoniakverbindungen Hauptbedingung und muß in einer Weise ausgeführt werden, welche mit möglichst geringem Kostenaufwand verbunden ist und den Verlauf der Schmelzoperation nicht benachtheiligt. Als Absorptionsmittel des entweichenden Schwefelammoniums dienen

Eisenvitriollösungen, welche sich leicht aus den Schwefeleisenrückständen
lzarbeit durch Verwitterung an der Luft herstellen lassen.
eingehender Untersuchung der Schmelzrückstände selbst, die bisher als
jung von Schwefeleisen und Kohle angesehen und von den Fabrikanten
billigen Preisen als Düngemittel verkauft wurden, ergab sich, daß mit
derjenige Antheil an Kalium, welcher bisher als unvermeidlicher Verlust
lzproceß auf Rechnung der Flüchtigkeit der Kalisalze gesetzt worden
Betriebe gleichzeitig entzogen wurde.
rend der Extraction der bei obigen Schmelzversuchen erhaltenen Schmelzen
der Verfasser, daß, nachdem der schwarze Schmelzrückstand mit kaltem
llständig erschöpft war, durch nachherige Behandlung mit kochendem
iederum eine chromgrün gefärbte Flüssigkeit zum Vorschein kam, in
eben Eisen und Schwefel auch Kalium deutlich nachgewiesen werden
d es bedurfte einer langen und oft wiederholten Behandlung mit kochendem
he diese Schwefeleisenkaliumverbindung vollständig aus den Schmelz-
entfernt war und selbst, nachdem dies erfolgt, war in denselben noch
ich nachweisbar.
chemische Untersuchung der unlöslichen Schmelzrückstände ergab nun,
dieselben bei + 110° C. im Kohlensäurestrom vollständig getrocknet
aren, einen Gehalt an:

7,105	Procent	Kohle,
2,202	„	Kieselerde,
1,446	„	kohlensauren Kalk,
3,718	„	Thonerde,
42,927	„	Eisen,
12,114	„	Kalium,
29,618	„	Schwefel.
99,130	Procent.	

s hier auftretende Verhältniß zwischen Eisen, Kalium und Schwefel ist
nien ausgedrückt

	gefunden:	berechnet:
Eisen	50,696	50,872
Kalium	14,306	14,244
Schwefel	34,978	34,884

chtigt zu der Annahme von der Existenz einer Verbindung von 5 Aequi-
isensulfür mit 1 Aequivalent Kaliumsulfid.
r Theorie nach ist die dem erhaltenen Blutlaugensalz entsprechend resul-
Menge Schwefeleisen nahezu 50 Procent, steigt aber in Folge des Schwefel-
ses, mit welchem man arbeiten muß, leicht auf 60 und mehr Procente,
n den Schmelzrückständen 12 Kalium bleiben, wenn 100 Blutlaugensalz
werden. Da aber 100 kg des letzteren in der Fabrikation 32,7 kg
res Kali beanspruchen und obige 12 kg Kalium im Schmelzrückstande

21,2 kg kohlensaurem Kali gleichkommen, so geht aus diesen Berechnungen hervor, daß von 100 kg kohlensaurem Kali, welche in die Schmelze eingeführt werden, 60,7 kg zu Blutlaugensalz verarbeitet und 39,3 kg in die unlöslichen Schmelzrückstände übergeführt werden können.

Dieser Umstand und die Thatsache, daß die Umsetzung des Schwefelcyankaliums im Schmelzprocesse in der größeren Praxis anderweite Differenzen in der Ausbeute liefern, lassen überhaupt alle diejenigen Methoden der Blutlaugensalzbereitung, welche darauf hinausgehen, Schwefelcyankalium darzustellen, um dieses durch Zusammenschmelzen mit Eisen anderweit zu Blutlaugensalz umzuwandeln, als für die Praxis mit nur geringem Vortheil verwerthbar erscheinen.

Cyanverbindungen aus den Rückständen der Leuchtgasfabrikation.

Das schon seit 23 Jahren bekannte und zur praktischen Verwerthung für Darstellung von Berliner Blau oder Blutlaugensalz in Vorschlag gebrachte Vorkommen von Cyanverbindungen und Schwefelcyansalzen in den Rückständen der Leuchtgasreinigung gab zunächst Krafft Veranlassung, den Gaskalk als Rohmaterial zu genanntem Zwecke zu empfehlen. Letzterer enthält nicht nur Cyancalcium und Cyanammonium, sondern auch Ammoniak. Um dieses zu gewinnen behandelt man den Gaskalk mit Wasserdampf und leitet das sich entwickelnde Ammoniak in Säure. Die Auslaugflüssigkeit des Rückstandes enthält dann die Cyanverbindungen gelöst, welche durch Zusatz von Gemischen aus Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen in Berliner Blau übergehen und zur Abscheidung gelangen. Durch Behandlung dieser Niederschläge mit Aetzkalilösungen wird dann direct Blutlaugensalz in Lösung erhalten. Nach Krafft können 1000 kg Gaskalk 12 bis 15 kg Berliner Blau und 15 bis 20 kg Ammoniaksalze geben.

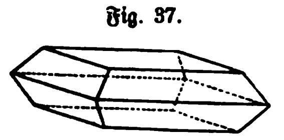
In der Laming'schen Masse kann der Gehalt an Cyanverbindungen so hoch steigen, daß er nach längerer Zeit des Gebrauches dieses Gasreinigungsmittels $2^1/_3$ Procent dieser Verbindung entspricht. Nach Phippson liefert 1 Tonne Newcastlekohle soviel Cyan, als in 5 bis 8 Pfund Berliner Blau enthalten sind. Zur Gewinnung dieses Cyans mischt Gautier-Bouchard ein Cubikmeter Laming'scher Masse, nachdem dieselbe als Reinigungsmittel unbrauchbar geworden, mit 30 kg Kalk und unterwirft dann das Gemenge einer methodischen Auslaugung. Die ersten, concentrirten Laugen werden verdampft und das krystallisirte Ferrocyancalcium durch Behandlung mit Pottaschelösung in kohlensauren Kalk und Blutlaugensalz umgesetzt. Aus den schwächeren Laugen wird das Cyan mittelst Eisensalzlösungen als Berliner Blau zur Abscheidung gebracht und dieses ebenfalls zu Blutlaugensalz verarbeitet. Ein Cubikmeter Laming'scher Masse soll nach dieser Methode 10 bis 15 kg Berliner Blau zu liefern im Stande sein. Trotz dieser anscheinend reichen Ergiebigkeit der Rückstände von der Leuchtgasfabrikation für die Zwecke der Blutlaugensalzbereitung scheint deren Verwendung doch noch keine hervorragende praktische Verwerthung gefunden zu haben, dieselbe

im Gegentheil nur isolirt stattzufinden, da die Rentabilität der Methode, welche die Aufgabe zu lösen hat, verhältnißmäßig große Massen Rohmaterial zur Erzielung relativ geringer Mengen von Cyanverbindungen zu bewältigen, noch in Frage steht und jedenfalls von localen Umständen abhängig ist, die eine Verallgemeinerung des Verfahrens von selbst ausschließen.

Eigenschaften des Blutlaugensalzes.

Dasselbe krystallisirt im quadratischen Systeme*) und bildet größtentheils Quadratoctaëder mit abgestumpfter Hauptaxe oder quadratische Säulen, in welchen die Länge einer Nebenaxe zur Hauptaxe = 1 : 1,768; die Endkanten bilden einen Winkel von 97° 56′, die Seitenkanten einen Winkel von 136° 24′, am gewöhnlichsten erscheinen Krystalle von der beistehenden Figur 37. Dieselben enthalten 3 Moleküle = 12,8 Proc. Krystallwasser, von welchem 2 Moleküle bei 120° C., das dritte bei höherer Temperatur entweicht. 100 Gewichtstheile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 25 Theile Blutlaugensalz, bei 100° C. 50 Theile desselben. Beim Glühen unter Luftabschluß entweicht Stickgas, es bildet sich Cyankalium, bei Luftzutritt cyansaures Kali, und Kohlenstoffeisen scheidet sich aus dem schmelzenden Salze ab. In Alkohol ist das Blutlaugensalz unlöslich, wird daher durch denselben aus seinen Lösungen als gelblich weißes Krystallmehl abgeschieden.

Fig. 37.



In einer Auflösung von Schwermetallsalzen erzeugt Blutlaugensalzlösung Niederschläge, welche sich durch bestimmte Färbungen auszeichnen und deshalb für die Unterscheidung oder Nachweisung gewisser Metalle maßgebend werden können. Es tritt bei der Bildung solcher Niederschläge das Kalium aus dem Blutlaugensalz aus und wird durch die betreffenden Schwermetalle ersetzt, während ersteres mit den Säuren oder Halogenen der Metallsalze verbunden in Lösung bleibt. Sehr häufig enthalten diese Niederschläge noch bestimmte Antheile Blutlaugensalz eingeschlossen und nehmen mit dem Gehalte des letzteren an Löslichkeit zu (siehe unten: Lösliches Berliner Blau).

Natronblutlaugensalz (Ferrocyannatrium)

krystallisirt mit 41 Procent Krystallwasser, verwittert sehr schnell, und eignet sich, da nahezu die Hälfte der Transportkosten dem Krystallwasser zufallen würde, in krystallisirtem Zustande, so wenig wie die krystallisirte Soda, zur Consumtion. Da es aber im entwässerten Zustande ebenso bequem, wie die calcinirte Soda, in den Handel gebracht werden kann, da der Preis der Soda 1/3

*) Kopp, Lehrbuch der Krystallographie.

niedriger als der der Pottasche, da ferner wegen des niedrigen Atomgewichts des Natriums 54 Theile Soda denselben Effect im Schmelzprocesse äußern, als 70 Theile Pottasche, so dürfte vielleicht die Fabrikation des Natronblutlaugensalzes oder eines Doppelsalzes von 3 Aequivalent Ferrocyannatrium und 1 Aequivalent Ferrocyankalium mit 14 Aequivalent Krystallwasser, welches leicht krystallisirt, den Praktikern empfohlen werden, und es sich verlohnen, vortheilhafte Bereitungsweisen desselben aufzusuchen.

Bei dieser Gelegenheit möge nicht unerwähnt bleiben, daß, weil in der nach dem Leblanc'schen Verfahren dargestellten Soda jederzeit Cyanverbindungen enthalten sind, schon vor vielen Jahren versucht wurde, aus den Sodamutterlaugen durch deren Abkühlung das Natronblutlaugensalz abzuscheiden. Die geringe Ausbeute, welche jedoch hierbei erzielt wurde, mag Veranlassung gewesen sein, von einer Verwerthung dieses Verfahrens in der größeren Praxis abzusehen. Die nach dem Leblanc'schen Verfahren dargestellte Pottascheschmelze liefert jedoch Laugen, welche die Abscheidung des erzeugten Kaliblutlaugensalzes, welches schwerer löslich ist als das entsprechende Natronsalz, und auf diese Weise eine Gewinnung des ersteren Salzes gestatten. Auf der Wiener Weltausstellung hatte die Firma Andree und Grüneberg in Stettin Blutlaugensalz als Nebenproduct der Pottaschefabrikation ausgestellt.

Rothes Blutlaugensalz (Ferridcyankalium, Kaliumeisencyanid).

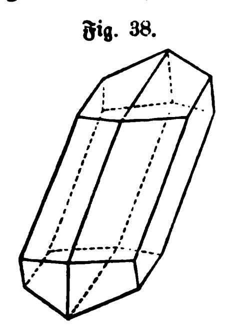
Leitet man in eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz Chlorgas und erhitzt darauf zum Kochen, so bildet sich ein grüner Niederschlag, aus welchem sich beim Erwärmen mit Salzsäure etwas Eisenoxyd löst, und der erstere daher als eine Verbindung von Eisencyanürcyanid anzusehen ist. Wird jedoch die Zuführung von Chlorgas unter fortwährender Abkühlung der Lösung und nur so lange fortgesetzt, bis Eisenoxydsalzlösungen durch die mit Chlor behandelte Flüssigkeit keine Abscheidung von Berliner Blau mehr liefern, so regelt sich die Zersetzung des Blutlaugensalzes in der Weise, daß 1 Aequivalent Kalium aus 2 Aequivalent Blutlaugensalz austretend sich mit 1 Aequivalent zugeführtem Chlor zu Chlorkalium verbindet, während das frei werdende Cyan das Eisencyanür in Eisencyanid, oder das Ferrocyan in Ferridcyan umwandelt und dieses mit dem noch vorhandenen Kalium zu einem Doppelsalz vereinigt bleibt. Wittstein empfiehlt 2 kg gelbes Blutlaugensalz in 20 Liter Wasser zu lösen und einen mäßigen Strom Chlorgas aus 3 kg Salzsäure, von 1,3 specif. Gewicht und 1 kg Braunstein entwickelt, einzuleiten. Um die Einwirkung des Chlors gleichmäßig zu gestalten, muß die Flüssigkeit während der Entwickelung gut umgerührt werden, auch erscheint es vortheilhaft, die während des Einleitens sauer werdende Flüssigkeit mit Kali nach und nach zu neutralisiren, weil die sich gleichzeitig bildende Salzsäure zersetzend auf das Blutlaugensalz einwirkt. Man hat daher, um diesem Uebelstande vorzubeugen, vorgeschlagen, das Chlorgas über entwässertes, trocken erhitztes gelbes Blutlaugensalz strömen zu lassen, bis dasselbe eine rothbraune Farbe angenommen hat; die vorhergehende Entwässerung schließt die Möglichkeit der Salzsäurebildung

n sich schon aus, und es soll bei dieser Bereitungsweise ein gleichmäßiges Product rzielt werden. Zu demselben Zwecke schlägt Riehn vor, zu der mit Salzsäure i hinreichender Menge gemischten Blutlaugensalzlösung eine Auflösung von Chlor- alk in Wasser so lange zu fügen, bis die bekannte Eisensalzreaction eintritt und iernach die überschüssige Salzsäure in der Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk ab- ustumpfen. Durch nachherige Verdampfung und Krystallisation wird das rothe Blutlaugensalz entsprechend rein erhalten. Endlich sind an Stelle des Chlors auch ndere oxydirende Mittel in Vorschlag gebracht worden. So empfiehlt Reichardt uf Grund einiger Laboratoriumsversuche, Brom, statt Chlor, zu verwenden, ohne aß dadurch für die größere Praxis ein wesentlicher Vortheil erreicht wird, wohl ber alle die Nachtheile zum Vorschein kommen, welche die Anwendung flüssigen Broms in größerer Menge für die Arbeiter bietet.

Auf dem von Schönbein erkannten Verhalten der Ueberoxyde des Bleies und Wismuths, unter Abgabe von Sauerstoff gelbes Blutlaugensalz in rothes umzuwandeln, ist von demselben das Wismuthüberoxyd empfohlen worden, von welchem man eine hinreichende Menge in eine siedende Lösung von gelbem Blutlaugensalz einträgt, wobei sich Kaliumoxyd bildet und Wismuthoxyd abscheidet. Da aber freies Kali in wässeriger Lösung auf rothes Blutlaugensalz wieder rückbildend wirkt, so muß man während der Einwirkung des Ueberoxyds auf die Flüssigkeit einen Strom Kohlensäuregas durch die letztere leiten. Hierbei werden 74 bis 75 Proc. des angewendeten Blutlaugensalzes an rothem Salze erzielt. Das abgeschiedene Wismuthoxyd läßt sich mit Leichtigkeit wieder in Ueberoxyd umwandeln, um den Proceß von Neuem zu führen.

Bei Anwendung von Bleiüberoxyd scheidet sich nach dem obigen Verfahren das Blei als kohlensaures Salz wieder ab, welches indeß nicht minder leicht, wie das reine Bleioxyd, in Ueberoxyd umgewandelt werden kann, indem man dasselbe mit Chlorkalklösung längere Zeit in Berührung läßt, oder wenn man dasselbe, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aetznatron- oder Aetzkalilösung, der Einwirkung eines langsamen Chlorstroms aussetzt. Letzterer Umstand, die Anwendung des Chlors als Mittel zur Herstellung der genannten Metallüberoxyde, läßt das ganze Verfahren als einen Umweg erscheinen. Man übersetzt das Chlor, welches allemal wirken muß, in Ueberoxyd oder Ozon. Wenn daher das Chlor als solches direct zur Anwendung gelangen kann, ohne die Ausbeute wesentlich zu vermindern, so liegt es sehr nahe, daß der Praktiker diesem Oxydationsmittel, als dem billigsten, jederzeit den Vorzug geben wird, und dem Verfasser ist nicht bekannt, daß eine Fabrik existirt, welche rothes Blutlaugensalz nach der Schönbein'schen Methode mit Vortheil darstellt.

Fig. 38.



Das rothe Blutlaugensalz ist frei von Krystallwasser und krystallisirt in monoklinischen Säulen (Fig. 38) mit orthodiagonalen Endflächen, in welchen sich die Axenlängen verhalten = 0,7457 : 1 : 0,5985.

Ein Theil Salz fordert 38 Theile kaltes Wasser zur Lösung; letztere wirkt auf niedere Oxydationsstufen als Oxydationsmittel; mit ätzender Kalilösung gekocht,

entwickelt sich Sauerstoff. Dem Lichte ausgesetzt, zersetzt sich das Salz unter Reduction zu gelbem Blutlaugensalz hauptsächlich, wenn es sich in Lösung befindet und wenn diese erwärmt wird. Beim Eindampfen der Mutterlaugen zur Erzielung weiterer Krystallisationen bildet sich daher stets gelbes Blutlaugensalz und der Fabrikant erkennt an dem Auftreten eines Niederschlages von atlasglänzenden Salzblättchen, welche aus gelbem Blutlaugensalz bestehen, den Punkt, bei dem die Laugen nicht mehr im Stande sind, Krystalle von rothem Salz zu liefern. Mit Metalllösungen bilden sich Niederschläge, in welchen das Kalium durch Metall vertreten ist, mit Eisenoxydlösungen entsteht eine grünbraune Färbung; mit Oxydullösungen erzeugt sich Turnbulls Blau (siehe Berliner Blau).

Cyankalium.

Des gelben Blutlaugensalzes bedient man sich ferner, um das in der Galvanotechnik in bedeutenden Massen verwendete Cyankalium zu bereiten. Dasselbe wird nach der Vorschrift Liebig's in folgender Weise am vortheilhaftesten dargestellt: 8 Theile gelbes Blutlaugensalz werden zu einem feinen Pulver zerrieben, in einem eisernen Gefäße über mäßigem Kohlenfeuer vollkommen ausgetrocknet und dann mit 3 Theilen reinem kohlensaurem Kali oder mit 2$^1/_2$ Theilen reiner wasserfreier Soda gemischt; das Gemenge wird löffelweise in einen schwach rothglühenden hessischen Schmelztiegel oder gußeisernen Tiegel eingetragen und letzterer so lange im Feuer gelassen, bis Alles fließt und ein hineingetauchter Glasstab oder eiserner Spatel sich mit einer klaren Flüssigkeit überzieht, die beim Erkalten zu einer schneeweißen, nicht mehr gelben Masse erstarrt. Wenn dieser Zeitpunkt eingetreten ist, hebt man den Tiegel aus den Kohlen, hält ihn noch einige Minuten über dem Feuer, damit die in der flüssigen Masse herumschwimmenden schwärzlichen Flocken zu Boden sinken, ohne daß jedoch dieselbe erstarrt, gießt sie von dem Bodensatze in ein blankes eisernes Geschirr klar ab, schlägt sie sogleich nach eingetretenem Erstarren in kleinere Stücke und hebt die Ausbeute, welche 6 bis 7 Theile beträgt, in einem gut verschlossenen Gefäße auf.

Nach Wittstein tritt der Sauerstoff von der Hälfte des Kalis aus der Pottasche an die Hälfte Cyan des Cyaneisens und bildet Cyansäure, welche sich mit der anderen Hälfte Kali zu cyansaurem Kali vereinigt; das entstandene Kalium geht an die andere Hälfte Cyan des Cyaneisens, bildet Cyankalium, das Eisen scheidet sich metallisch aus und die Kohlensäure entweicht theilweise, denn ein großer Theil derselben wird von einem Theile Cyankalium ihres Sauerstoffs theilweise oder gänzlich beraubt und in Folge dessen Kohlenoxydgas gebildet und Kohlenstoffeisen abgeschieden, so daß Wittstein das auf diese Weise erhaltene Schmelzproduct als eine Verbindung von 7 Molekülen Cyankalium und 3 Molekülen cyansaurem Kali betrachtet. Unstreitig begünstigt auch der Einfluß des atmosphärischen Sauerstoffes die Bildung von cyansaurem Kali, so daß die Menge desselben, je nach der Dauer des Schmelzprocesses, als eine variabele erscheinen muß. Da aber nun die Anwesenheit desselben den Handelswerth des Cyankaliums herabdrückt, so

erscheint es wünschenswerth, die Bildung desselben während des Schmelzprocesses möglichst verhindert oder beseitigt zu wissen. Ein Mittel dazu bietet uns unbedingt die thierische Kohle, welche die Reduction des Kaliums begünstigt, die Oxydation desselben verhindert und die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes abhält. Aus dem Grunde möchte der Vorschlag, das obige Salzgemisch mit 1 bis 2 Theilen thierischer Kohle, oder 3 Theilen Hornspänen zu mischen und in den Tiegel einzutragen, Berücksichtigung verdienen, da voraussichtlich das Product ein reineres und verwerthbareres sein muß.

Ein Theil der geschmolzenen Masse bleibt im Tiegel hängen. Um diese nicht zu verlieren, lauge man denselben mit kaltem Wasser aus, filtrire möglichst schnell und benutze die Solution zur Darstellung der in der Galvanotechnik verwendbaren Cyandoppelsalze.

Das nach obiger Methode angefertigte Cyankalium bildet weiße, feste und auf dem Bruche krystallinische Stücke, welche, sobald man statt Pottasche reine Soda anwendete, auch Cyannatrium enthalten, dessen Wirksamkeit der des Kaliumsalzes völlig gleichkommt. An der Luft zerfließt das Cyankalium unter Zersetzung und Entwickelung von Cyanwasserstoff und kohlensaurem Ammoniak, während im Rückstande kohlensaures Kali bleibt; letzteres Gas rührt von der Zersetzung des cyansauren Salzes her. Die wässerige Lösung färbt sich, in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, braun und setzt eine kohlige Masse ab. Schwärzliche Punkte in dem Salze rühren von metallischem Eisen oder Kohle her; ein röthliches Ansehen deutet auf Schwefelalkalien, welche durch Reduction der die Pottasche oder Soda verunreinigenden schwefelsauren Salze entstanden sind; eine Kupferlösung darf durch die Lösung des Salzes nicht roth gefällt werden, sonst ist unzersetztes Blutlaugensalz vorhanden.

Das im Wege des Schmelzverfahrens dargestellte Cyankalium ist in sehr vielen Fällen sehr geringwerthig. Dem Verfasser ist solches, völlig weißes, also dem äußeren Ansehen nach gutes Cyankalium vorgekommen, welches nicht über 40 Procent reines Cyankalium enthielt. Um jedoch solches darzustellen, welches reiner ist und sich dann zumal für galvanoplastische Arbeiten besonders empfiehlt, giebt Krafft folgende Vorschrift: 2 Theile trocknes Aetzkali, 4 Aequivalent Wasser enthaltend, werden in 10 Theilen 90grädigem Spiritus (Sprit) gelöst und in diese Lösung Cyanwasserstoffsäure geleitet, welche man durch Destillation von 4 Theilen gelben Blutlaugensalzes mit einem Gemisch von 3 Theilen englischer Schwefelsäure und 7 Theilen Wasser erhält. Das Cyankalium fällt dann in Form eines weißen Krystallmehles zu Boden. Man filtrirt von diesem den Alkohol ab, spült 2 bis 3 mal mit 90grädigem Spiritus nach, preßt und trocknet das Salz langsam aber möglichst bei allmälig steigender, hoher Temperatur. Das scharf getrocknete Salz bringt man portionsweise in einen bedeckten blanken, rothglühenden Eisentiegel und schmilzt dasselbe bis zum wasserhellen Fluß. Das ausgegossene, erstarrte Salz erscheint weiß, durchscheinend und soll, wenn die Schmelzung vorsichtig erfolgte, 99 Proc. reines Cyankalium enthalten. Die alkoholischen Filtrate, wie sie bei obigem Verfahren resultiren, werden durch Destillation rectificirt.

IV.

Fabrikation von Pariser und Berliner Blau.

Die Darstellung des Berliner Blaues, welche, wie schon im geschichtlichen Theile des vorigen Abschnittes mitgetheilt wurde, älter ist, als die Erzeugung von Blutlaugensalz, das jetzt als Grundlage obigen Fabrikationszweiges dient, macht es sich zur Aufgabe, das Eisencyanürcyanid oder Ferrocyaneisen in größerem Maßstabe so darzustellen, daß es in seiner reinsten Beschaffenheit und von tiefblauer, auf dem Bruche kupferrother Farbe als Pariser Blau, in seinen helleren Sorten, durch Vermischung des letzteren mit weißen Körperfarben dargestellt, als Berliner Blau, Neublau, Waschblau, Mineralblau u. s. w. Verwendung findet.

Die in Wasser unlösliche Verbindung von Eisen und Cyan, welche das reine Blau bildet, entsteht am einfachsten durch Wechselwirkung von Blutlaugensalz- und Eisenoxydsalz-Lösungen in Verhältnissen, welche eine vollständige Umsetzung beider Verbindungen ermöglichen; und es lehrt die Erfahrung, daß das Product einen um so intensiveren reinen Farbenton besitzt, aus je verdünnteren Lösungen beider Salze es erhalten, je vollständiger es ausgewaschen und je vorsichtiger und schärfer es getrocknet worden ist.

Die Durchführung des chemischen Theiles der Fabrikation, auf welche es zunächst in der Hauptsache ankommt, wird aber complicirt durch den Umstand, daß Eisenoxydsalze in solchen Mengen und solcher Reinheit, wie sie die Fabrikation beansprucht, nur mit verhältnißmäßig hohen Kosten zu beschaffen sind und der Fabrikant daher gezwungen ist, den Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, in den Betrieb zu ziehen, welcher hinreichend rein und preiswürdig zu erlangen ist, aber an und für sich mit Blutlaugensalzlösungen kein Blau liefert, sondern eine Reihe von Zwischenoperationen erforderlich macht, welche erst die vollständige Erzeugung hinreichender Mengen Pariser Blaues ermöglichen.

Dieser Umstand wird die Veranlassung, die Farbenerzeugung durch zwei einander folgende Operationen durchzuführen, die sonst, bei Anwendung von Eisenoxydsalzen, in einer Arbeit zusammenfielen.

In dieser Beziehung lassen sich zwei verschiedene Fabrikationsmethoden unterscheiden. Die eine, ältere und am meisten vertreten, scheidet unter Zuführung von Blutlaugensalzlösung zu einer solchen von Eisenvitriol einen in der Hauptsache aus Eisencyanür bestehenden Niederschlag ab, welcher durch Anwendung geeigneter Oxydationsmittel zu Eisencyanürcyanid (Pariser Blau) umgewandelt wird.

Die andere führt zunächst das Eisenoxydul des Eisenvitriols in Eisenoxyd, das schwefelsaure Eisenoxydul also in schwefelsaures Eisenoxyd durch Anwendung von Oxydationsmitteln über und läßt auf die entsprechend verdünnte Lösung dieses Salzes eine solche von Blutlaugensalz einwirken, um direct Pariser Blau zu erzeugen.

Aelteres Verfahren.

Fügt man eine Auflösung aus krystallisirtem von Kupfer freiem Eisenvitriol in 8 Theilen kaltem Wasser und eine Auflösung von gelbem Blutlaugensalz in 4 Theilen heißem Wasser so zu einander, daß unter Beibehaltung eines Ueberschusses des ersteren Salzes die Flüssigkeiten successive auf einander wirken, so scheidet sich ein hellblauer Niederschlag ab, welcher aus 2 Aeq. Eisencyanür und 1 Aeq. Kaliumcyanid zusammengesetzt ist, und alles Cyan des angewendeten Blutlaugensalzes chemisch gebunden enthält. Derselbe scheidet sich bei längerer Ruhe vollständig ab, so daß die darüberstehende klare Flüssigkeit, in der Hauptsache eine Auflösung von schwefelsaurem Kali und überschüssigem Eisenvitriol, durch Bleiheber, oder an dem Fasse angebrachte, über einander stehende Ablaßhähne leicht entfernt werden kann. Der mit dieser Flüssigkeit noch imprägnirte Bodensatz kann nun zwar durch wiederholtes Mischen mit Wasser und Absitzenlassen von ersterer befreit werden, doch führt ein solches wiederholtes Auswaschen mit lufthaltigem Wasser jederzeit Verluste an Cyanverbindung herbei, weil nämlich durch die Einwirkung der Luft Eisenoxyd erzeugt und dem entsprechend Blutlaugensalz rückgebildet wird, welches das sich gleichzeitig erzeugende Blau auflöst und als lösliches Blau hinwegführt. Man thut daher besser, das Auswaschen nur so oft zu wiederholen, als die Klärflüssigkeit noch ungefärbt abläuft. Tritt eine Blaufärbung derselben schon bei dem ersten Waschwasser auf, so ist dadurch der Beweis geliefert, daß man mit zu geringen Mengen Eisenvitriol gearbeitet hat, und man thut gut, noch etwas von dessen Lösung dem Faßinhalte zuzufügen, welcher dann ohne weitere Reinigung der Oxydation unterworfen wird.

Da die Abscheidung des Niederschlages aus der Fällflüssigkeit sehr langsam von statten geht, die Arbeit also eine zeitraubende ist, so wird derselbe in manchen Fabriken auf Seihtüchern gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, welchem letzteren man dann mit Vortheil und zur Vermeidung von erzeugtem löslichen Blau $1/2$ Proc. englische Schwefelsäure und 1 Proc. Eisenvitriol vorher zugefügt hat, aus welchem Zusatz noch der Vortheil entspringt, daß während dieses Auswaschens schon ein großer Theil des Niederschlages, ohne sich zu lösen, in Blau übergeht und dadurch an Oxydationsmittel (Salpetersäure) gespart wird. Immerhin ist ein

zu lange fortgesetztes Auswaschen zu vermeiden, zumal die ablaufenden gelösten Salze die spätere Arbeit nicht beeinflussen und die letztere doch wieder ein neues und dann vollständiges Auswaschen des erzeugten Blaues einschließt.

Die Oxydation der Eisencyanverbindung, welche durch die Einwirkung des Blutlaugensalzes auf den Eisenvitriol erzeugt wurde, erfolgt unter gleichzeitigem Zusatz von Salpetersäure und Schwefelsäure zu dem mit Wasser entsprechend verdünnten Breie, so daß, während die erstere den Zweck hat, die Oxydation zu bewirken, letztere dazu dient, das erzeugte Eisenoxyd chemisch zu binden, weil, wie sich von selbst ergiebt, der Eisenvitriol, um in schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, nicht bloß die Hälfte mehr Sauerstoff braucht, als er schon besitzt, sondern auch die Hälfte mehr Schwefelsäure verlangt, um überhaupt schwefelsaures Eisenoxyd zu bilden, und ganz dasselbe auch in Bezug auf das Cyan gilt, welches nothwendig ist, um aus Eisencyanür das Eisencyanid zu erzeugen, das zur Entstehung von Pariser Blau aus einem Theile des ersteren sich bildet. Die Oxydationsarbeit liefert aber erst dann ein entsprechend günstiges Resultat, wenn man zu der Flüssigkeit, in welcher der zu oxydirende Niederschlag enthalten ist, noch 1/3 der Vitriolmenge in Lösung zufügt, welche zur Erzeugung des Niederschlages mit dem Blutlaugensalz in Anwendung gelangte, und hieraus ergiebt sich, daß während man zur Erzeugung des Niederschlages auf 100 Kilo krystallisirtes Blutlaugensalz 66 bis 70 Kilo Eisenvitriol zu verwenden hatte, bei der nachherigen Oxydation des ersteren noch 22 bis 23 Kilo Eisenvitriol in Lösung vorhanden sein müssen, um unter Anwendung von 21 Kilo roher Salpetersäure und 21 Kilo concentrirter englischer Schwefelsäure (66° Beaumé) das Pariser Blau zu erzeugen.

Die Oxydationsarbeit wird in der Weise ausgeführt, daß man zu einem Theil des in einem kupfernen Kessel befindlichen, mit entsprechenden Mengen Eisenvitriollösung vermischten Niederschlages, welcher vorher schwach angewärmt wird, abwechselnd in Portionen von 1/2 bis 1 Kilo Salpetersäure und Schwefelsäure zufügt, letztere, die Schwefelsäure, jedoch vorher durch Eingießen in ihr gleiches Gewicht Wasser, entsprechend verdünnt, um ein lästiges und gefährliches Spritzen der Flüssigkeit zu vermeiden, und das Ganze dann vorsichtig erwärmt, bis die Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen beendet ist. Diese Arbeit wiederholt sich so oft als Portionen des vertheilten Niederschlages in den Kessel zur Oxydation gebracht werden.

Die Flüssigkeiten, in welchen die Oxydation beendet, werden aus dem kupfernen Kessel einem gemeinschaftlichen Klärbottiche zugeführt und hier durch Absitzenlassen des entstehenden Niederschlages und Auswaschen desselben unter wiederholtem Zusatz reiner Wassermengen bis zum Verschwinden der sauren Reaction der Ablaufwasser decantirt. Eine andere Probe, um sich von der Reinheit des ausgewaschenen Blaues zu überzeugen, ist die, daß man einen Theil der auf einem Filter gesammelten Farbe auf glattes, rein weißes, wo möglich eisenfreies Papier etwas dick aufträgt, zuerst schwächer, dann heiß trocknet und darauf den Glanz der Farbe beobachtet, welcher, bei nöthiger Reinheit des Productes, einen tiefen Kupferglanz zeigt.

Ist die Farbe so nach drei- bis viermaligem Auswaschen als rein erkannt, so wird sie filtrirt, gepreßt, in gleichförmige vierkantige Stücke von der Dicke eines

igers geschnitten und dann getrocknet, und zwar erst bei etwa 30° C., wenn
och die Stücke nicht mehr biegsam sind, zwischen 70° und 100° C.

Dieses letzte scharfe Trocknen erzeugt erst den verlangten Kupferglanz, der
nach der Reinheit der Farbe mehr oder minder schön, aber immer etwas röther,
ht violett wie der vom Indigo ausfällt. Schnelles Trocknen gleich im Anfange
ert zersprungene, zerbrechliche Waare und ist von keinem verschönernden Ein-
sse. Bis dieser Kupferglanz noch sichtbar ist, kann man einen Zusatz weißer
rper, meist Stärke oder Gips, vornehmen, und zwar kann derselbe etwa 20 bis
Proc. des fertigen Productes betragen, ehe die Bruchfarbe mattblau wird. Nur
beim Stärkezusatz das zu heiße Trocknen zu vermeiden, da sonst die Stücke eine
angenehme Härte erlangen. Die Mischung geschieht gewöhnlich als dünner
ei auf einer Massenmühle, bis getrocknete Proben keine weißen Pünktchen mehr
halten. Eigentlich ist es nicht ganz gerathen, die Mischung sehr lange naß zu
hlen, denn es entgeht die Stärke, wenn auch der Dextrinbildung, so doch nicht
er Art Kleisterbildung, durch welche nachher die Stücke hart und schwer zerreib-
h werden.

Hier ist es am Platze, auf den für die Analyse wichtigen Umstand hinzu-
isen, daß sich beim Kochen einer solchen Farbe mit Wasser Stärke und Berliner-
u gegenseitig zersetzen, so daß die eingetrocknete Flüssigkeit nur einen gummi-
tigen, schwarzgrünen Rückstand hinterläßt. Diese Beobachtung wurde zuerst
n Herrn Apotheker Vincent gemacht und im polyt. Journ. Bd. I. S. 119
röffentlicht.

Eine weitere Fortsetzung der Verdünnung mit weißen Körpern geschieht je
ch Maßgabe des Preises zur Herstellung der Berliner Blausorten, die dann, wenn
über den Ultramarinton hinab sind, in Mineralblau übergehen.

Doch nur diejenigen Sorten, die man zum Blauen der Leinwand ꝛc. für
eicher braucht, kann man einzig mit Stärke und zwar einem Gemisch von
eizen- und Kartoffelstärke versetzen, denn die meisten werden als Oelanstrich-
ben benutzt und dafür hat die Stärke an sich zu wenig Deckkraft, so daß, ob-
ich sie sonst sehr hübsch aussehende Producte liefert, der Farbe doch mehr Körper
geben werden muß, und es stehen für diese Anwendung Gips, Schwerspath und
hon zur Auswahl. Schwerspath und Thon sind jedoch seltener in Anwendung,
nn sie liefern ein sehr hartes, schweres, obgleich gut deckendes Product und es
mmt auch besonders der Thon sehr viel Farbstoff auf, ganz abgesehen davon,
ß sein etwaiger Eisengehalt schädlich wirkt und ihn sogar ganz unbrauchbar
achen kann. Am häufigsten verwendet man als Versatzmittel ein Gemisch, in
m Gips die Hälfte, Kartoffel- und Weizenstärke je ein Viertel bilden.

Erwähnenswerth ist hier, daß das Pariser Blau en pâte, wie es vom Filter
r Verwendung für Berliner Blau und Chromgrün genommen wird, meist nur
weit abtropft, daß es einen Trockengehalt von $1/6$ oder $16^2/_3$ Proc. zeigt; dann
t es auch in Bezug auf die Consistenz noch am gleichmäßigsten. Wichtig ist diese
ahl für Berechnung der Mischungsantheile für die verschiedenen Sorten und
sonders bei der Calculation derselben, für welche man immer einen Mittelwerth
nehmen muß.

Die Berliner Blausorten haben meist Gehalte von 20 bis 50 Proc. an trockenem Pariser Blau, während der Gehalt daran bei Mineralblau nur etwa bis 10 Proc. steigt.

Dieses letztere beansprucht eine besondere Feinheit des Versatzmittels, und frisch gefällte weiße Niederschläge, z. B. Blanc fix (schwefelsaurer Baryt) oder sogenannter Bleisatz (schwefelsaures Blei), aus Bleizucker und Alaun entstanden, eignen sich in der Beziehung am besten, wenn auch die Farbe sehr schwer wird; ein dazu verwendbarer Thon oder Gips müßte vorzüglich fein und weiß sein.

Außer der rein blauen Nüance hat man nun auch noch eine andere, mehr ins Violett streichende, die sich auf zweierlei Weise erreichen läßt. Entweder kann man sehr verdünnt fällen, wodurch man einen feiner vertheilten Niederschlag erhält, der dann zwar etwas heller, aber viel reiner blauviolett ist, oder man benutzt die von Monthiers gemachte Entdeckung, daß das Berliner Blau mit Ammoniak eine beständige Verbindung eingeht, die einen Stich ins Violette zeigt.

Bekannt war es zwar schon in der Wollfärberei, daß das sogenannte Kaliblau auf dem feuchten Stoffe, in Ammoniakdämpfe gebracht, einen schöneren Lüster annimmt; allein nicht lange erst wird der Farbekörper selbst und zwar unter dem Namen Bleu de France oder Louisenblau verkauft. Seine Zusammensetzung entspricht einem Gemisch von 1 Aequivalent Ferrocyaneisen (Pariser Blau), 3 Aequivalent Ammoniak und 6 bis 9 Aequivalent Wasser. Seine hauptsächlichsten Eigenschaften sind, daß es sich in weinsaurem Ammoniak nicht löst, gegen die Einwirkung von Wärme und verdünnten Säuren widerstandsfähiger ist, als das Pariser Blau.

Das eigentliche Louisenblau ist ein feines Berliner Blau, das man nach dem Mischen mit höchstens 1 Proc., des Gehaltes an Berliner Blau, an Salmiakgeist versetzt und dann mit Auswaschen und Pressen verfährt, wie oben angegeben.

Man ersieht aus dem bisher Mitgetheilten, daß die Darstellung von Pariser Blau nach dem älteren Verfahren eine Reihe von kleinen Praktiken einschließt, deren Werth in jedem einzelnen Falle der Darstellungsmethode wechselt, weil, je nach den Concentrationsverhältnissen der Lösungen, welche auf einander wirken, nach den Temperaturen, bei welchen man arbeitet, und nach den Mengenverhältnissen der Materialien, die man anwendet, ganz verschiedenartig verlaufende Zersetzungsvorgänge und verschiedenartig zusammengesetzte Producte zum Vorschein kommen, welche in der Lösung der Hauptaufgabe, der Darstellung eines schönen Farbentones, zusammenlaufen.

Dieser Umstand wurde Veranlassung, wenigstens dahin zu streben, den chemischen Vorgang der Farbenerzeugung derartig zu fixiren, daß derselbe sich nicht, wie bei dem vorigen Verfahren, in wechselnden Verhältnissen, sondern nach bestimmten klaren Regeln gestalte, und aus diesem Bestreben hat sich nun:

Das neuere Verfahren

der Pariser Blaufabrikation herausgebildet, welches in rationeller Weise zunächst die Herstellung der Lösung eines Eisenoxydsalzes im Auge hat, um aus dieser

nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen mittelst Blutlaugensalzlösung eine stets gleichbleibende, gute Nüance von Pariser Blau zu gewinnen.

Da bei dieser Operation der Ausgangspunkt die Umwandlung von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) in schwefelsaures Eisenoxyd ist, so erhellt, daß die Oxydationsarbeit, welche nach dem älteren Verfahren als zweite Arbeit auftrat, hier zur ersten wird.

Der Eisenvitriol muß auch hierbei, wie im ersten Verfahren, frei von Kupfervitriol sein, weil er sonst mißfarbige Producte liefert. Um denselben von etwaigem Kupfergehalte zu befreien, taucht man in dessen durch Filtration geklärte Lösung, welche ungefähr 1 Proc. freie Schwefelsäure enthält, Eisenstäbe, welche während mehrstündigen Verweilens in der Vitriollösung die Abscheidung von feinvertheiltem Kupfer (Cementkupfer) veranlassen. Die in der achtfachen Menge kalten Wassers erfolgte Auflösung des Eisenvitriols muß klar meergrün gefärbt erscheinen.

Zu der Auflösung von 100 kg Eisenvitriol in 8 hl kalten Wasser fügt man dann 18 bis 20 kg englische Schwefelsäure (66° Beaumé) unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit portionenweise zu und gießt nun, während man die heiße Flüssigkeit durch Dampf weiter erwärmt, in kleinen Portionen so lange rohe Salpetersäure (Scheidewasser) zu, bis eine Probe der ersteren, mit einer Auflösung von rothem Blutlaugensalz versetzt, sich nicht mehr blau färbt; die Menge derselben beträgt 12 bis 15 kg (41° Beaumé). Ist der Salpetersäurezusatz, welcher in einem gut ventilirten Raume geschehen muß, um die Arbeiter vor dem schädlichen Einfluß giftiger Dämpfe zu schützen, beendet, so wird die Flüssigkeit erkalten gelassen und dann eine heiße Auflösung von 114 kg Blutlaugensalz in 5 hl Wasser zugefügt, das Ganze gehörig gemischt und nun 24 bis 36 Stunden sich selbst überlassen. Der sich bei dieser Arbeit erzeugende Niederschlag wird, wie oben bei der Gewinnung des Pariser Blau angegeben, decantirt, mehrere Mal ausgewaschen und, sollte derselbe in seinem Farbenton nicht den gewünschten Kupferglanz liefern, das letzte Waschwasser mit 1/2 Proc. starkem Salmiakgeist gemischt angewendet, welcher die letzten Spuren von Säure entzieht und den Farbenton vertieft.

Sollte die Lage der Fabrik den Bezug von rauchender Salzsäure verhältnißmäßig billiger erscheinen lassen, als den der englischen Schwefelsäure, so kann auch erstere statt letzterer zur Eisenvitriollösung gesetzt werden; dann wendet man statt 20 kg englischer Schwefelsäure 80 kg rauchende Salzsäure von 20° Beaumé an und verfährt sonst wie oben angegeben. Hierbei erzeugt sich in der Vitriollösung nach der Oxydation ein Gemisch von schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenchlorid, welches, durch Blutlaugensalzlösung zersetzt, die gleichen Mengen Pariser Blau liefert.

Es ist nun sehr naheliegend, daß in den Fällen, in welchen statt des Eisenvitrioles Eisenoxydhydrat als Brauneisenstein oder Raseneisenstein billig zu haben sind, sich diese bei sonst entsprechend hohem Eisengehalte nach vorheriger Zerkleinerung durch entsprechende Behandlung mit rauchender Salzsäure direct in Eisenchloridlösung überführen lassen, und daß ein Zusatz von entsprechend geringen Mengen Salpetersäure nur dann erfolgt, wenn durch eine vorhergehende Probe durch Zusatz von rother Blutlaugensalzlösung zu etwas der Flüssigkeit das Auf-

treten einer blauen Färbung das Vorhandensein von Eisenchlorür anzeigt, dieses also noch in Chlorid überzuführen für nöthig erscheint.

Lösliches Berliner Blau.

Schon oben wurde darauf hingewiesen, daß bei unzureichender Gegenwart von Eisensalzen durch die Einwirkung von Blutlaugensalz auf die Lösung der letzteren sich sehr leicht in Wasser lösliches Berliner Blau bilde. Der Grund hierfür ist in dem Umstande zu suchen, daß das Blutlaugensalz mit dem Ferrocyaneisen (Pariser Blau) sehr leicht lösliche Verbindungen eingeht, denn fügt man zu einer Blutlaugensalzlösung eine solche von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen, so entsteht anfangs eine blaue Lösung und nach mehr Zusatz der Eisenlösung ein voluminöser Niederschlag, welcher, nach Entfernung der Salzlösung durch Filtration, in Wasser löslich ist, aber durch andere chemisch indifferente Salze (Glaubersalz, schwefelsaures Ammoniak) wieder aus dieser Lösung verdrängt wird. Letzteres Verhalten, das Ausscheiden des Farbstoffes durch Salzlösungen, bietet nun ein bequemes Mittel zur Gewinnung desselben.

Brücke, welcher sich mit dem Gegenstande besonders beschäftigte, goß von einer stark verdünnten Eisenchloridlösung nur so viel in eine concentrirte Lösung von Blutlaugensalz, daß das Gewicht des verwendeten Eisenchlorids $^1/_{10}$ bis $^1/_9$ des Gewichtes vom verwendeten Blutlaugensalz betrug. Nachdem der Niederschlag, welcher entstanden, sich abgesetzt hatte, wurde er auf einen leinenen Spitzbeutel gebracht und, was farbig durchlief, so lange auf den Beutel zurückgegossen, bis eine klare, gelbe Flüssigkeit abtropfte. Nachdem auf diese Weise der ganze Niederschlag gesammelt war, wurde er so lange mit wenig Wasser gewaschen, bis dasselbe anfing, sich stark blau zu färben. Dann wurde kein neues mehr aufgegossen, man wartete ab, bis Alles abgetropft war und schlug dann den Spitzbeutel mit seinem Inhalte in Lagen von ordinärem Fließpapier, damit dies weitere Flüssigkeit aufsauge. Nachdem man das Papier noch ein- oder zweimal gewechselt und die Masse hinreichend Consistenz erlangt hatte, wurde sie sammt dem Spitzbeutel in Fließpapier gewickelt, in eine starke Schraubenpresse gebracht, abgepreßt und hierauf, in Stücke zerbrochen, an der Luft getrocknet. Sodann wurde die Masse in wenig Wasser wieder aufgelöst, von etwa vorhandenem unlöslichen Blau durch Filtration getrennt und aus dem Filtrat das lösliche Blau durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) ausgefällt. Der hierbei sich abscheidende Niederschlag wurde dann wieder auf einen Spitzbeutel gebracht, mit Wasser bis zum Eintritt einer Blaufärbung des letzteren ausgewaschen und dann der Inhalt des Spitzbeutels, wie oben angegeben, behandelt. Der an der Luft getrocknete Niederschlag ist, dem äußeren Ansehen nach, dem Pariser Blau sehr ähnlich, nur etwas weicher und zerreiblicher, und löst sich im Wasser sofort und ohne Erwärmung der Flüssigkeit auf.

Turnbull's Blau.

Diese Farbe wird erzeugt, indem man eine Auflösung von rothem Blutlaugensalz zu einer Eisenvitriollösung fügt. Sie kommt im äußeren Ansehen dem Pariser Blau nahe, ist aber in den Herstellungskosten zu theuer, um mit letzterem zu concurriren. Fügt man die Lösung von Eisenvitriol zu einer concentrirten Lösung von rothem Blutlaugensalz, so wird auch hier ein lösliches Blau erzeugt, welches dem oben geschilderten sich gleich verhält. In den Wollfärbereien wird durch Zersetzung des als Beize angewendeten rothen Blutlaugensalzes mittelst Schwefelsäure ein blauer Farbeton erzeugt, der, dem Bleu de France ähnlich, Turnbull's Blau ist.

V.

Die Fabrikation von Ammoniaksalzen.

Ueberall, wo in der Verwerthung thierischer Abfallstoffe zu irgend welchem technischen Zwecke eine Verkohlung der letzteren stattfindet, haben wir es mit Quellen von Ammoniak zu thun, und in allen mit dem Verkohlungsproceß thierischer Materien sich beschäftigenden Fabriken wird die Darstellung von Ammoniaksalzen als ein oft wenig profitabler Nebenzweig betrieben.

Dieser letztere Umstand ist durch die Concurrenz bedingt, welche der Ammoniakindustrie in den reichen Ammoniakströmen erwächst, die aus den Verkohlungsgasen der Steinkohlen im reichlichsten Maße hervorgehen.

Die Methode, welche sich die Fixirung des in den flüssigen und gasförmigen Verkohlungsproducten der fossilen Brennstoffe enthaltenen Ammoniaks zur Aufgabe machen, drängen an Bedeutung und Zahl diejenigen, welche den Verkohlungsproceß thierischer Abfälle im Auge haben, so sehr in den Hintergrund, daß eine Besprechung der Fabrikationsmethoden der Ammoniakverbindungen nur mit Herbeiziehung der Leuchtgas- oder Coaksfabrikation noch hervorragendes Interesse bieten kann.

Aus diesem Grunde werden in Folgendem zunächst zur Ergänzung der vorher besprochenen Industriezweige die Verfahrungsweisen hervorgehoben werden, welche zur Erzielung von Ammoniak oder Ammoniaksalzen unter gleichzeitiger Ausübung der ersteren gehandhabt werden, und an diese sich anhangsweise die Verwerthung der Theerwasser behufs Darstellung von Ammoniaksalzen aus diesen in kurzen Skizzen anreihen.

Ammoniaksalze aus thierischen Abfällen.

Der bis jetzt gebräuchlichen Verfahrungsweisen, die Verkohlung der zur Blutlaugensalzfabrikation verwendeten thierischen Abfälle, ist schon in der Einleitung zum Blutlaugensalzfabrikationsproceß in so ausführlicher Weise Erwähnung geschehen,

daß hier nur noch die Verwerthung der Destillationsproducte und unter diesen hauptsächlich der ammoniakalischen Theerwasser und des rohen, festen, kohlensauren Ammoniaks zu besprechen übrig bleibt.

Aus dem oben über die Darstellung des Blutlaugensalzes Mitgetheilten ergab sich, daß der Fabrikant zur Erzielung günstigerer Productionsverhältnisse sich des Verkohlungsprocesses der Rohstoffe nicht ganz entschlagen kann. Während ihm bei Verwendung der Thierkohle zum Schmelzproceß der ganze Stickstoff derselben in dem zu erzielenden Blutlaugensalze auch dann noch garantirt ist, wenn er, wie dies nur zu häufig der Fall, mit wenig geübten Arbeitern, oder mit nicht ganz normal construirten Ofeneinrichtungen zu fabriciren gezwungen ist, sieht er sich bei Anwendung der Rohstoffe in Substanz, selbst bei deren vollkommener Trockenheit, genöthigt, die auszuführenden Schmelzoperationen auf das Genaueste zu überwachen und kann, da ja nach Art der Schmelzung und deren Verlauf immer andere Resultate hervorgehen müssen, sich nur schwer eine Calculation machen.

Die bei der Verkohlung resultirenden ammoniakalischen Flüssigkeiten, wie sie sich in dem Condensator *e* hinter den Verkohlungsgefäßen (Fig. 26) absetzen, werden zeitweilig und um so häufiger abgelassen, je feuchter die Rohmaterialien angewendet wurden.

Die Mengen der in der Flüssigkeit gelösten flüchtigen Ammoniakverbindungen sind sehr variirend, je nach der Temperatur, bei welcher ihre Condensation stattfindet, und je nach der Qualität der Rohmaterialien.

Die über dem Hirschhornspiritus, so heißt dieses Theerwasser, abgeschiedene Theermasse wird durch Abschöpfen getrennt und entweder zur Darstellung des Oleum animale Dippelii (Dippel's Thieröl) durch Destillation in Glasretorten verwendet, oder für sich hin und wieder als Oleum cornu cervi (Hirschhornöl, Franzosenöl) verkauft, oder endlich mit dem Brennmaterial gemischt unter den Verkohlungskesseln verbrannt. Sie hinterläßt bei ihrer Destillation eine Asphaltmasse, welche in Leinöl gelöst oder für sich geschmolzen zum Anstrich auf Eisen, Stein und Holz verwendet wird.

Das ammoniakalische Theerwasser, hauptsächlich kohlensaures Ammoniak in Lösung enthaltend, kann für sich mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure neutralisirt werden, wobei sich dann gewöhnlich der suspendirte oder gelöste Theer in lockeren, schwammigen Flocken auf der Oberfläche der Salzlösungen abscheidet. Aus letzteren werden dann durch Krystallisation die festen Salze gewonnen und durch Sublimation oder Umkrystallisiren auf reinere Ammoniaksalze verarbeitet.

In Phosphor- und Knochenleimfabriken, sofern diese neben der Blutlaugensalzfabrikation bestehen, werden sie entweder zur Abscheidung des in Salzsäure gelösten phosphorsauren Kalkes oder zur Verwerthung der bei der Abscheidung des letzteren durch Aetzkalk erzielten Chlorcalciumlösung verwendet.

Verfahren nach Gentele.

Gentele hat zuerst auf diese Umsetzungprocesse, wie sie in den Etablissements, wo man Phosphor und Blutlaugensalz gleichzeitig fabricirt, schon lange gehand-

habt werden, aufmerksam gemacht und in denselben ein vortreffliches Mittel der vollständigsten Ausbeutung der Knochen unter Beseitigung des Brennprocesses kennen gelehrt.

Durch Extraction frischer, gereinigter Knochen mit verdünnter Salzsäure resultirt, wie oben ausführlich erörtert worden, eine Auflösung von saurem phosphorsauren Kalk und Chlorcalcium, welche nun entweder für sich in Thonpfannen mit Oberfeuerung concentrirt werden, oder durch Neutralisationsmittel wieder in unlöslichen neutralen phosphorsauren Kalk übergeführt werden kann. Letzterer Umwandlungsproceß kann unter gleichzeitiger Benutzung der Auflösung des rohen kohlensauren Ammoniaks in zweifacher Weise bewerkstelligt werden:

1. Man fügt von dieser so lange zu der salzsauren Knochenlösung, bis schwach alkalische Reaction der Flüssigkeit eingetreten ist; dabei scheidet sich unter Entwickelung von Kohlensäure ein bräunlicher Niederschlag von phosphorsaurem Kalk ab, während Chlorammonium (Salmiak) in Lösung bleibt.

Die über dem sich in schleimigen Flocken abscheidenden Niederschlage stehende Salmiaklösung ist wasserhell, aber sehr verdünnt und führt bei ihrer Verdampfung einige später zu erwähnende Uebelstände mit sich, welche durch das zweite Verfahren gänzlich gehoben werden.

2. Man setzt zu der salzsauren Knochenlösung möglichst fein vertheilte Kalkmilch so lange unter lebhaftem Umrühren mit einem großen Holzspatel, bis die über dem sich abscheidenden Niederschlage von neutralem phosphorsaurem Kalk befindliche Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt und eine abfiltrirte Probe derselben mit Aetzammoniak nur noch einen schwachen Niederschlag giebt, vermeidet aber jeden Ueberschuß von Kalk. Hierbei resultirt eine Lösung von Chlorcalcium und ein Niederschlag von neutralem phosphorsauren Kalk.

Ein Ueberschuß von Kalkmilch vermehrt unnöthiger Weise den Niederschlag, verunreinigt ihn und macht seine Anwendung zur Phosphorfabrikation in Folge des mit seiner Zersetzung verbundenen Mehraufwandes von Schwefelsäure schwierig, oft unmöglich.

Die nach 1. erhaltene Salmiaklösung ist sehr verdünnt und läßt sich in eisernen Pfannen nur sehr schwierig concentriren. Man beobachtet nämlich während des Verdampfungsprocesses solcher schwachen Salmiaklösungen in eisernen Schalen eine fortwährende Ammoniakentwickelung unter gleichzeitiger Lösung eines äquivalenten Antheils von Eisen. Die erhaltene Lauge bildet eine Doppelsalzlösung von Eisenchlorürchlorammonium, aus welcher sich die letzten Antheile Eisenoxydul nur sehr schwierig entfernen lassen und durch dessen Eisengehalt stets eisenhaltiger Salmiak bei der späteren Sublimation resultirt.

Aus dem Grunde empfiehlt Gentele, die nach 2. erhaltenen Chlorcalciumlaugen zu concentriren. Letztere greifen während ihrer Verdampfung die Eisenschalen nicht an und werden daher, nachdem sie mit 10° B. von den Präcipitationsgefäßen abgezogen worden sind, in eisernen Kesseln auf 20° B. verdampft und noch heiß mit dem Hirschhornspiritus bis zur völligen Abscheidung des kohlensauren Kalkes versetzt. Geschieht dieser Umsetzungsproceß in der Kälte, so bleibt ein Theil des Kalkes in Lösung und verunreinigt den Salmiak.

Die durch Fällung des phosphorsauren Kalkes aus der salzsauren Knochen-

lösung resultirenden Niederschläge müssen auf den Präcipitationsgefäßen durch fleißiges Auswaschen von den anhängenden löslichen Salztheilen möglichst befreit werden, was in der Weise bewerkstelligt wird, daß man, nachdem die ersten klaren Laugen durch Heber abgezogen, oder durch an den Gefäßen angebrachte über einander stehende Holzhähne abgelassen worden sind, den dünnen Brei von phosphorsaurem Kalk mit seinem nahezu gleichen Volumen Wasser übergießt, gut umrührt und nun die milchige Flüssigkeit 12 bis 20 Stunden sich selbst überläßt; der Kalkniederschlag setzt sich in dieser Zeit völlig ab und die darüberstehende verdünnte Lauge wird zu den Abdampfpfannen gebracht; durch ein wiederholtes Auswaschen in dieser Weise, bis die abgezogene Flüssigkeit am Aräometer 0° zeigt, wird der phosphorsaure Kalk rein, während die schwächsten Laugen zu dem Auslaugen frischer Knochen mit Salzsäure gemischt verwendet werden.

Der völlig ausgelaugte Kalkbrei wird am besten in Bottiche von porösem Sandstein gebracht, in welchen er nach und nach zu einer plastischen Masse erstarrt, welche an der Luft getrocknet und durch Calcination für die Zersetzung mit Schwefelsäure vorbereitet wird.

Bei der Zersetzung der durch Verdampfung auf 20° B. gebrachten Chlorcalciumlauge mittelst Hirschhornspiritus resultirt gewöhnlich zunächst ein dicker Niederschlag, der sich aber, wenn die Fällung in der Wärme vorgenommen oder — was noch besser ist — die ganze Masse durch eingeleiteten Wasserdampf zum Kochen gebracht wurde, als krystallinischer kohlensaurer Kalk sehr leicht zu Boden setzt und wie der abgeschiedene phosphorsaure Kalk auf dem Präcipitationsgefäße mit Wasser ausgelaugt und dann weggeworfen wird.

Die hierbei resultirenden verdünnten Salmiaklösungen werden am besten bei Seite gestellt und zur Auslaugung neuer Niederschläge verwendet. — Hinsichtlich des Verdampfungsprocesses der concentrirten Salmiaklösungen, wie sie von dem Niederschlage des kohlensauren Kalkes zuerst abgezogen werden, gilt die Vorschrift, dieselben in eisernen Schalen unter lebhaftem Kochen möglichst schnell einzudampfen, bis einige Tropfen, auf einen kalten Stein gebracht, beim Erkalten Krystalle absetzen; ihnen sodann einige Löffel voll gepulvertes rohes kohlensaures Ammoniak und einige Pfund thierische Kohle in Pulverform zuzusetzen und sie dann noch kochend durch einen leinenen Spitzbeutel in das Krystallisationsgefäß zu filtriren. Der Zusatz des Ammoniaks hat den Zweck, das gelöste Eisen abzuscheiden, während das Kohlenpulver den Farbstoff noch etwa anhängender Theertheile zurückhält, sowie dem ganzen Rückstande ein mehr sandiges, Flüssigkeiten schnell den Durchgang gestattendes Gefüge ertheilt. Die auf dem Filtrirbeutel zurückbleibende Thierkohle, gemischt mit dem Eisenoxydulniederschlage, wird, nachdem sie ausgewaschen und die Waschflüssigkeit zu den vorher erwähnten geschüttet worden, getrocknet und zur Blutlaugensalzfabrikation mit Vortheil verwendet.

Verwerthung der Gipsrückstände von der Phosphorfabrikation bei der Fabrikation der Ammoniaksalze.

Wo, wie dies im Vorhergehenden angenommen wurde, die Extraction von Knochen in Salzsäure nicht ausgeführt wird, sondern wo die Knochen direct

gebrannt, gepulvert, dann mit Schwefelsäure behandelt werden, da bilden die bei diesem Zersetzungsproceß (siehe Phosphorfabrikation) zurückbleibenden Gipsmengen ein bis jetzt noch nicht genug geschätztes Mittel zur Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks im Hirschhornspiritus behufs der Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak und dessen späterer Umsetzung in Salmiak. So sehr man bisweilen gegen die Anwendung des Gipses zur Bildung von schwefelsaurem Ammoniak gesprochen hat, so wenig dürfte gerade hier davon völlig abzusehen sein. Es ist nicht zu leugnen, daß das Pulvern und Beuteln des rohen, ungebrannten Gipses Kräfte und Materialaufwand beansprucht und derselbe nur in großem Ueberschuß zugesetzt völlige Zersetzung des kohlensauren Ammoniaks bedingt, also das Verfahren vertheuert. Aus dem Grunde möchte auch seine Anwendung nur in den wenigsten Salmiakfabriken Gebrauch finden.

Ein anderes Verhältniß findet aber bei den Gipsrückständen der Knochenlaugen statt; hier haben wir es mit einem fein zertheilten, sehr billigen und gewöhnlich als Ballast betrachteten Körper zu thun, der die Umsetzung des gelösten kohlensauren Ammoniaks in verhältnißmäßig sehr kurzer Zeit gestattet und — was nicht hoch genug anzuschlagen ist — die für den Fabrikanten verloren gegangene Schwefelsäure wieder zur Verwerthung bringt.

Das beste Verfahren zur Darstellung des schwefelsauren Ammoniaks aus den Gipsrückständen der Phosphorfabrikation und dem Hirschhornspiritus ist folgendes:

Drei Hectoliter Hirschhornspiritus von 12 bis 14° B. werden mit ungefähr 100 kg des noch feuchten plastischen Gipsrückstandes in hölzernen Bottichen in der Weise gemischt, daß man, nachdem letzterer mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei angerührt ist, von diesem in den Hirschhornspiritus in einem damit bis zur Hälfte gefüllten Bottich unter fleißigem Umrühren portionsweise einträgt, indem man den zugesetzten Quantitäten eine halbe bis ganze Stunde Zeit zur chemischen Umsetzung läßt. Hört bei dem fortgesetzten Zusatz von Gips das Brausen in dem Zersetzungsbottich auf und hat die Flüssigkeit eine nur noch schwache alkalische Reaction, so darf man sich versichert halten, daß von letzterem bereits ein Ueberschuß vorhanden ist; man läßt nun das Ganze unter zeitweiligem Umrühren und nachherigem Absetzen ungefähr 12 Stunden lang im Bottich verweilen, nachdem man, wenn möglich, noch einen Dampfstrom in die Flüssigkeit geleitet und dadurch den kohlensauren Kalk in eine körnige Form gebracht hat, in welcher er sich sehr leicht abscheiden und durch Decantiren schnell auswaschen läßt.

Wo Gipsrückstände dieser Art nicht vorhanden sind, da läßt sich zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak auch englische Schwefelsäure (am besten die billigere Kammersäure, sofern deren Transport nicht zu hoch kommt) verwenden.

Alle Umsetzungsprocesse dieser Art werden durch Wärme wesentlich beschleunigt, so daß eine Dampfleitung sich allemal als vortheilhaft erweist, möge der Dampf direct zu diesem Zwecke erzeugt oder einer Maschine entnommen sein.

Die über dem gewöhnlich etwas Gips haltenden kohlensauren Kalk stehende Lauge, welche ungefähr 4° B. gleich 1,03 specif. Gewicht besitzt, wird auf bleiernen Pfannen, welche ungefähr 8 hl fassen, bis zu 17° B. gleich 1,13 specif. Gewicht

mpft, und dann portionweise Kochsalz unter beständigem Umrühren der den Flüssigkeit zugesetzt (auf 14 hl der concentrirten Lauge ungefähr kg Kochsalz). Der Zusatz des letzteren bedingt in der kochenden Flüssigkeit Umsetzungsproceß in der Weise, daß sich Salmiak und schwefelsaures n bilden, von denen sich das letztere bei fortschreitender Concentration der en, indem dieselben fleißig umgerührt werden, als feines Krystallmehl abet, mit hölzernen Krücken aus der Pfanne gezogen und auf über den nen befindliche Körbe zum Abtropfen geschüttet wird.

Mit dem Eintritt der Krystallisationsfähigkeit der Salmiaklösung hat die ildung des Glaubersalzes aufgehört; man mischt dann der ersteren, so lange och in der Bleipfanne kocht, thierische Kohle zu und verfährt wie oben. Die ei erzielten Salmiakkrystalle sind durch anhängende Theertheile noch immer braun gefärbt und würden bei ihrer Sublimation ein grau gefärbtes Proliefern, weshalb sie durch wiederholtes Auflösen in der gleichen Menge kochen-Wassers und Umkrystallisiren gereinigt werden müßten. Dieser Umkrystallisproceß wird umgangen, sobald man die Lösungen des schwefelsauren Amaks bis zur Krystallisation bringt und die sich aus der Flüssigkeit abscheidenden alle wie gewöhnlich das Glaubersalz in Seihekörben abtropfen läßt, sie dann durch abgehende Feuerung auf erwärmten Platten von Chamotte oder stein scharf trocknet und nun, wie später erwähnt werden wird, mit Kochsalz t und zur Sublimation verwendet.

Das schwefelsaure Ammoniak kann, ohne sich zu verflüchtigen, bis zur völ- Zersetzung anhängender Theertheile erhitzt werden, so daß dann die zwischen Krystallen liegenden Kohlentheile befördernd auf die Vertheilung der Masse günstig für die Salmiakbildung wirken. Löst man das durch Erhitzung auf platten getrocknete schwefelsaure Ammoniak in der anderthalbfachen Menge den Wassers und filtrirt sodann die Lösung, so krystallisirt das Salz in ischen Doppelpyramiden (isomorph mit dem schwefelsauren Kali) und kann t zur Alaunfabrikation verwendet werden.

Ueber die Umsetzung des Hirschhorngeistes in Salmiak oder schwefelsaures moniak liegen außer den bis jetzt angeführten noch zahlreiche andere Methoden , unter denen ich nur folgende erwähne, da ihre Ausführung mit den vorigen rfahren ziemlich identisch ist.

Verwerthung sonstiger Fabrikationsrückstände bei der Fabrikation der Ammoniaksalze.

Die Mutterlaugen der Salzsoolen, welche sehr häufig Chlormagnesium und rcalcium enthalten, bilden mit Hirschhorngeist zusammengebracht Niederschläge kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Kalk, während Salmiak in ung bleibt.

Die Manganchlorürlösungen, welche als Rückstände der Chlorkalkfabrikation Chlorbleiche in den Papierfabriken resultiren, ergeben mit Hirschhorngeist zu-

sammengebracht als Niederschlag ein Gemisch von kohlensaurem Manganoxydul mit Eisenoxydhydrat und Salmiaklösung.

Die Mutterlaugen der Eisenvitriolfabriken liefern, mit Hirschhorngeist zusammengebracht, als Niederschlag Gemische von Schwefeleisen, Cyaneisen, kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat, während schwefelsaures Ammonik in Lösung bleibt.

Die Vorschläge, das kohlensaure Ammoniakwasser durch Vermischung mit gesättigter Kochsalzlösung und Einleiten von gasförmiger Kohlensäure zur Darstellung doppelt-kohlensauren Natrons und Salmiak zu verwenden, sind in neuerer Zeit zur Darstellung von Soda praktisch verwerthet worden.

Kohlensaures Ammoniak.

Außer dem Hirschhornspiritus, dem Theerwasser vom Verkohlungsprocesse thierischer Stoffe, resultiren in den aus Steinplatten zusammengefügten und mit dem Verkohlungsapparate correspondirenden Kammern (Fig. 26 *fg*) Sublimate von rohem kohlensauren Ammoniak, rohem Hirschhornsalz, Ammonium carbonicum pyro-oleosum, welches in Form gelbbrauner, mit Theer durchtränkter Stalaktiten an den Wandungen der Steinkammern sublimirt vorgefunden und durch Hammer und Meißel abgelöst wird.

Da dieses Salz durch seine Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit der Reinigung durch Umkrystallisation nicht fähig ist, so bewirkt man dieselbe durch Umsublimirung und führt diese Operation in gußeisernen cylindrischen Gefäßen *A*, Fig. 39 aus, von denen zwei bis drei nebeneinander aufgestellt und durch eine gemeinschaftliche Feuerung erwärmt werden können. Jedes derselben, welches 0,5 m Durchmesser und 0,52 m Höhe besitzt, ist mit einem aufgeschraubten Deckel verschlossen, aus dessen 0,16 m weiter Oeffnung ein stumpfwinklig gebogenes thönernes Rohr *a* von gleicher Weite nach dem Verdichtungsapparate *B*, von 4 mm starkem, mit Bleiplatten belegtem Eisenblech, führt, welcher 3 m lang, 1,16 m hoch und 1,2 m breit ist. Er wird von dem Eisenkasten *C* von der Seite, von hinten und von unten in 0,2 m Entfernung umgeben, während er von vorn durch dieselbe Platte welche den äußeren Kasten *C* abschließt, ebenfalls abgeschlossen ist. In diese vordere Platte, welche durch das Rohr *a* und das Mannloch *b* von 0,5 m Durchmesser durchbrochen ist, treten die in *A* sich entwickelnden Dämpfe von kohlensaurem Ammoniak ein.

Der äußere Kasten *C* wird durch die Wasserleitung *f* mittelst des bis auf den Boden mündenden Trichters *e* mit Wasser gefüllt, welches durch das Rohr *c* abgeführt wird. In den Wandungen des Kastens *C* und dessen Boden ist *B* durch Eisenstäbe *d* befestigt und gestützt; das Rohr *g* führt die abziehenden Gase aus *B* nach dem Cylinder *D*, welcher durch die Deckel *h* und *m* geschlossen ist und in *i* ein kleines offenes Rohr zum Abzug der in *D* nicht absorbirten Gase besitzt.

Um nun in diesem Apparate die Sublimation resp. Reinigung des kohlensauren Ammoniaks vorzunehmen, wird zunächst das rohe, gewöhnlich etwas

feuchte Salz, von welchem man das an den oberen Theilen der Sublimationskammer (Fig. 26) befindliche reinere von dem an dem Boden sitzenden theerreicheren vorsichtig trennt und letzteres zur Salmiakbereitung verwendet, in dem Kessel *A* mittelst eines Holzstempels gepocht und dann mit der Hälfte seines Gewichtes reiner Thierkohle in Pulverform sorgfältig gemischt.

Der Kessel *A* wird zu $^2/_3$ seiner Höhe mit diesem Gemisch angefüllt und letzteres noch mit einer $1^1/_2$ bis 2 dm hohen Schicht Holzkohlen- oder Thierkohlenpulver bedeckt. Der Zusatz von Thierkohle und die Decke von Holzkohle bedingen die Absorption der flüchtigen Kohlenwasserstoffverbindungen und wirken als Gasfilter für das dampfförmig entweichende kohlensaure Ammoniak.

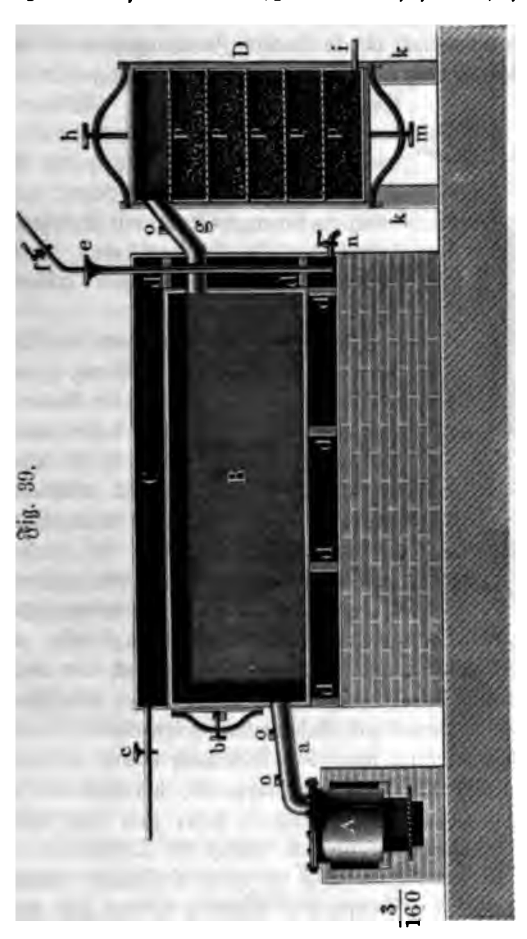


Fig. 39.

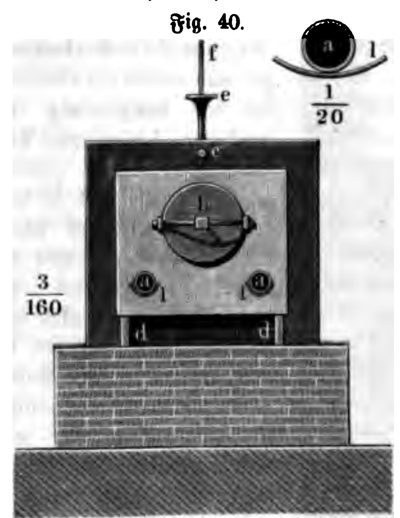
Ist der Kessel *A* so vorbereitet, so wird das Thonrohr *a*, welches behufs des besseren Verschlusses mit einem auf dem Deckel aufsitzenden Falz versehen ist, aufgesetzt und in den Kasten *B* eingeschoben, in welchen es einige Centimeter weit einreichen kann; die Fugen werden mit einem Brei aus Leinmehl und Wasser gut verstrichen und nun eine Thon- oder Eisenblechrinne *l*, Fig. 40 (a. f. S.), unter das Thonrohr geschoben; sodann füllt man das *B* umgebende Gefäß *C* mit Wasser unter Erhaltung eines gleichmäßigen, langsamen Stromes und setzt endlich in den Cylinder *D*, der durch das Blei- oder Thonrohr *g* mit *B* verbunden ist, die siebartig durchbrochenen Kästen aus Thon oder starkem Blei *p* ein. Jeder derselben ist mit Coaksstücken gefüllt, die mit starker Schwefelsäure befeuchtet werden, und dient zur Absorption der in *B* nicht verdichteten Ammoniakdämpfe. Sobald alle Apparate gehörig schließen, wird zunächst die Rinne *l*, welche unter dem Rohre *a* liegt und dasselbe zur Hälfte umgiebt, ihrer Länge nach mit glühenden Holzkohlen belegt und auch der Deckel von *A* damit bedeckt, damit alle diese Theile

soviel angewärmt sind, daß sich die aus A entwickelten Dämpfe wede innerer Deckelseite noch in a verdichten können; ist dies geschehen, man die glühenden Holzkohlen zum Theil wieder und läßt nur einig dann und wann durch neue ersetzt, auf der Rinne und dem Deckel lieg

Während dem wird unter A ein langsames, schwaches Feuer daß, wenn man bei a die Holzpfröpfe o öffnet, aus den Oeffnungen zu stürmischer Gasstrom entwickelt wird.

In dem Apparate B werden nun die Dämpfe des kohlensauren verdichtet und nur etwas freies Ammoniak, als theilweises Zersetzungsp ersteren, entweicht durch das Rohr g nach D, wo die mit Schwefelsäure Coaksstücke es absorbiren. der Einhaltung dieses Verfahr aus dem Rohre i des Ap keine Ammoniakdämpfe entw durch ein davorgehaltenes, mit befeuchtetes Glasstäbchen o rothes feuchtes Lackmuspapi wird.

Fig. 40.



Da es vortheilhaft erschei trieb, sobald er einmal in G ist, so lange fortzusetzen, bis d eine genügende Quantität k Ammoniak verdichtet enthält gewöhnlich, nachdem sich ein Vorrath rohen kohlensauren gesammelt hat, dasselbe Zwischenräumen nach einand limirt. In jedem Sublim A, wenn deren zwei gleichzeitig verwendet werden, können täglich 30 kg sammen 60 kg kohlensaures Ammoniak umsublimirt werden. — Nach angegebenen Verkohlungsresultaten würde also pro Tag das aus 1805 kg Rohstoffen erhaltene kohlensaure Ammoniak zur Sublimation gelangen.

Nach 20 bis 30 Operationen öffnet man das Mannloch b un gleichzeitig die Rohre a und g aus dem Verdichtungsapparate, um d geöffnet einige Stunden sich selbst zu überlassen; während dieser Zeit durch den Hahn n das in C befindliche Wasser ab, reinigt die Sul gefäße A und entfernt aus D die Coakskästen durch die obere Oeffnu während der Arbeit mit dem Deckel h geschlossen ist. Sodann werde oberen Deckel des Gefäßes B, sowie an die Seitenwände mit einem H mehrere Schläge gegeben, durch welche das an die inneren Wandungen kohlensaure Ammoniak entweder abspringt oder wenigstens gelockert wir geschehen, so steigt der Arbeiter durch das Mannloch b in den Apparat er sich zuvor einen mit schwachem Essig getränkten Schwamm oder ein tränktes Tuch vor Mund und Nase gebunden hat, und schlägt zunä Richtung von a nach g an Wandungen und Boden das Sublimat mit

hammer und Meißel ab, schaufelt es dann durch das Mannloch nach einem davorgestellten Faß und untersucht, nachdem diese Arbeit beendet, den Bleibeschlag, ob er irgendwo lädirt ist, in welchem Falle für dessen Reparatur rechtzeitig Sorge zu tragen ist.

Die in *B* erzielte Ausbeute von reinem kohlensauren Ammoniak beträgt 50 bis 52 Proc. des verwendeten rohen Salzes; sie wird möglichst sortirt; die an den Wandungen etwas grau gewordenen Stücke werden mit Messern abgeschabt, die gelblichen beseitigt und das reine weiße durchscheinende Salz, sobald es nicht empyreumatisch riecht, in welchem Falle der Zusatz von Kohle vermehrt werden müßte, in mit Papier ausgeklebten, trocknen Fässern sorgfältig verpackt.

Größere Vorräthe sind am besten in mit Blei ausgeschlagenen, gut schließenden Kisten aufzubewahren.

In demselben Apparate läßt sich das kohlensaure Ammoniak durch Zersetzung des schwefelsauren Ammoniaks mit Kreide darstellen.

Zu diesem Zwecke wird gut geschlämmte und stark getrocknete Kreide, von welcher eine Probe mit Wasser ausgelaugt keine löslichen Chlorverbindungen (durch Höllensteinauflösung nachweisbare Stoffe) enthalten darf, mit gleichen Gewichtstheilen krystallisirten schwefelsauren Ammoniaks und einem Viertel Gewichtstheil Holzkohlenpulver innig gemischt, in den Apparat *A* eingetragen und mit einer Kohlendecke versehen. Die Sublimation wird bei etwas höherer ziemlich gegen Ende der Operation bis zum schwachen Glühen des Kesselbodens gesteigerter Temperatur ausgeführt und liefert ein sehr reines, weißes Sublimat. — Da jedoch bei diesem Proceß immer $^1/_4$ bis $^1/_3$ des Ammoniaks als solches gasförmig entweicht, so müssen die in *D* befindlichen Coakskästen fleißig controlirt und häufiger, als bei dem vorigen Verfahren, mit Schwefelsäure getränkt werden, was in der Weise geschieht, daß man 1 Theil englische Schwefelsäure in $^1/_2$ Theil Wasser eingießt und das Gemisch gleichmäßig über den oberen Coakskasten ausgießt, von wo es nach und nach die übrigen durchdringt und sich in dem mit Blei ausgeschlagenen Boden des Cylinders, im Fall zu viel zugesetzt wurde, ansammelt. Haben sich die Coaksstücke mit einem weißen Salzüberzuge bedeckt, oder ist die Schwefelsäure am Boden nicht mehr stark sauer, so läßt man sie durch Oeffnen des unteren Deckels abfließen und mischt sie zu den Auslaugewassern der Coaksstücke, welche wieder von Neuem zu derselben Operation verwendet werden können.

100 kg schwefelsaures Ammoniak erfordern $66^2/_3$ kg Kreide, wobei $52^2/_5$ kg anderthalbfach kohlensaures Ammoniak und $7^1/_2$ kg Ammoniakgas resultiren, und 103 kg Gips im Rückstand von der Sublimation bleiben.

Die Bildung des Ammoniaks ist hier nicht zu umgehen und deshalb muß für dessen vollständige Absorption möglichst Sorge getragen werden.

Das reine kohlensaure Ammoniak ist nicht einfach, sondern anderthalbfach kohlensaures Salz von rein weißer Farbe, im frischen Zustande und auf dem frischen Bruche durchscheinend glänzend; der Luft ausgesetzt, geht es auf der Oberfläche unter Abgabe von Ammoniak in doppelt-kohlensaures Salz über, welches dann einen Ueberzug von weißem Krystallmehl bildet, das sich durch Schaben und

Bürsten leicht entfernen läßt. Es verflüchtigt sich, auf einem heißen Bleche oder Scherben erhitzt, vollständig und darf keinen unflüchtigen Rückstand hinterlassen; die dabei entwickelten Dämpfe müssen rein und ammoniakalisch riechen und dürfen einen brenzlichen Beigeruch nicht besitzen; ist der nichtflüchtige Rückstand schwarz bis braun gefärbt, so sind theerartige Stoffe beigemengt gewesen.

100 Theile Wasser lösen

bei 0° C. . . .	11,9	Theile kohlensaures Ammoniak,
„ 10° „ . . .	15,8	„ „ „
„ 20° „ . . .	21,0	„ „ „
„ 30° „ . . .	27,0	„ „ „

Nach welcher der oben angeführten Methoden das bei der Verkohlung thierischer Stoffe resultirende Theerwasser oder unreine kohlensaure Ammoniak auch zu krystallisirtem Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak verarbeitet worden ist, so sind die rohen Salze doch noch nicht so beschaffen, daß sie als reine direct technische Verwerthung beanspruchen können. Die denselben höchst hartnäckig anhängenden Theerstoffe, welche, in der Mutterlauge zum Theil gelöst, sich in dieser Lösung immer wieder zwischen die Krystalle drängen, lassen dem Fabrikanten keine andere Wahl als die, alle durch Krystallisation erzielten Ammoniaksalze zu sublimiren und zwar den Salmiak und das schwefelsaure Ammoniak in sublimirten Salmiak umzuarbeiten.

So sehr durch diese Arbeit die Ammoniakverbindungen im Preise gesteigert werden, so unwillkürlich drängt die Nothwendigkeit nach diesem letzen Reinigungsproceß hin. Es darf jedoch hierbei nicht unerwähnt bleiben, daß in gewissem Grade der Blutlaugensalzfabrikant die Mittel, das Ammoniakgeschäft mehr oder weniger rentabel zu machen, in seiner Hand hat. Die flüssigen Destillationsproducte der Thierstoffe, zumal das Wasser, sind zum großen Theil zufällige, von dem Betrieb des Verkohlungsprocesses abhängige Producte, die in ihrer Quantität zurücktreten, je weniger Wasser die thierischen Abfälle vor der Verkohlung enthielten. Denn je trockner dieselben zur Verkohlung gelangen, desto mehr festes kohlensaures Ammoniak und desto weniger Theerwasser (Hirschhornspiritus) gehen daraus hervor.

Das sublimirte kohlensaure Ammoniak liefert durch eine Umsublimation sofort ein reines, sehr gut bezahltes Fabrikat, während die Verarbeitung des Hirschhorngeistes zu Ammoniaksalzen dem Fabrikanten sein Geld kostet. Diese einfache Betrachtung, zu deren völliger Bewahrheitung schon die nöthigen Zahlenwerthe geliefert wurden, führt uns auf die Rohmaterialien zurück und weist uns auf die Wichtigkeit gut angelegter Trockenapparate für die Thierstoffe und des ganzen Verkohlungsprocesses hin.

In einem Fabrikationszweig, wie dem der Blutlaugensalzfabrikation, geht bei noch so gut eingerichteten Feuerungen ein nicht unbedeutender Antheil von Wärme unbenutzt verloren, die zur Austrocknung der Thierstoffe genügend ausgenutzt werden könnte.

Wird auch die von den Schmelzkesseln ausgehende Wärme zur Auflösung der Schmelze und zur Verdampfung der Schmelzlaugen theilweise verwendet, so ist wohl bei einer größeren Ausdehnung des Geschäftes anzunehmen, daß ein nicht unbedeutender Antheil, ohne den Zug im Schornstein zu beeinträchtigen, einer vollständigeren Verwerthung fähig wäre. Eine Verlängerung der Zugcanäle durch Einschaltung eines Trockenraumes würde in jeder Weise nützlich erscheinen. Vor Allem sind es die Lederabfälle, welche, wenn sie nicht vorher sehr gut ausgetrocknet wurden, das beim Verkohlungsproceß resultirende kohlensaure Ammoniak fast nur in wässeriger Lösung abgeben. Dieser Umstand, sowie die Schwierigkeit, die ihnen anhängenden, den Schmelzproceß störenden sandigen Verunreinigungen genügend zu entfernen, haben schon von mehrfacher Seite Veranlassung gegeben, sie als geradezu schädlich für den Blutlaugensalzproceß zu verwerfen und als Dünger auf das Feld zu verweisen. Als Mittelweg, der hier einzuschlagen wäre, gelte der Vorschlag, diese Rohstoffe zunächst zu möglichst billigem Preise aufzukaufen und sie sodann Kindern zu überweisen, welche mit einem Messer die Oberlederstücke von den Sohlentheilen trennen, so daß nur die ersteren als die reineren zur Verkohlung verwendet, die letzteren aber gänzlich verworfen würden; dann darf aber der Preis der angekauften Lederabfälle nicht mehr als den achten, höchstens den sechsten Theil der reinen Horndrehspäne betragen.

Sublimation des Salmiaks.

Die Sublimation des Salmiaks aus rohem Chlorammonium wird in der Weise bewerkstelligt, daß man die aus dem Krystallisationsständer erhaltenen, gewöhnlich gelblich gefärbten Krystalle mit $^1/_3$ ihres Gewichtes gepulverter eisenfreier Thierkohle (Hornkohle) mischt, das Gemenge in einer hinter dem Sublimationsofen angebrachten und von der abgehenden Wärme desselben erhitzten Bleipfanne oder Thonschale, Fig. 41, bis zur staubigen Trockne erwärmt und dann in die Sublimationsgefäße vertheilt. Letztere sind in den meisten Fabriken kurzhalsige, nach unten sich gleichmäßig fortsetzende, oder schwach verengende Glaskolben mit etwas abgeplattetem Boden von gleichmäßiger Wandstärke; sie sind bei einem Meter Umfang 0,6 m hoch, und werden mit einem Sprengeisen ziemlich bis zu der Stelle, wo der Hals auf dem Kolben aufsitzt, glatt abgesprengt, so daß nur noch ein etwa 1 cm hohes Halsstück übrig bleibt.

Nachdem die durch das Absprengen des Halses entstandenen scharfen Kanten mit einer Feile oder einem Kiesel stumpf gerieben sind, füllt man jeden Kolben, deren gewöhnlich 16 Stück in zwei Reihen auf den Sublimationsofen gesetzt werden, mit circa 9 kg des mit Thierkohle gemengten und getrockneten Salmiaks und setzt sie dann in eiserne Kapellen, welche zunächst 3 cm hoch mit Sand am Boden gefüllt sind, ein, Fig. 42. Jede der eisernen Kapellen hat 0,4 m lichten Durchmesser und Höhe, so daß die Glaskolben nur zum dritten Theil ihrer Höhe über den Kapellenrand hervorragen. Der zwischen dem Kolben und dem Kapellenrand befindliche Raum wird mit Sand gefüllt und der Kolben selbst bis nahe an den

Hals mit einer fingerdicken Sandschicht belegt, nachdem er vorher mit ei
platte überdeckt wurde.

Der Sublimationsofen ist ein aus vier Ringmauern und zwei para
den gegenüberliegenden Kapellen sich hinziehenden Feuerungen mit tr

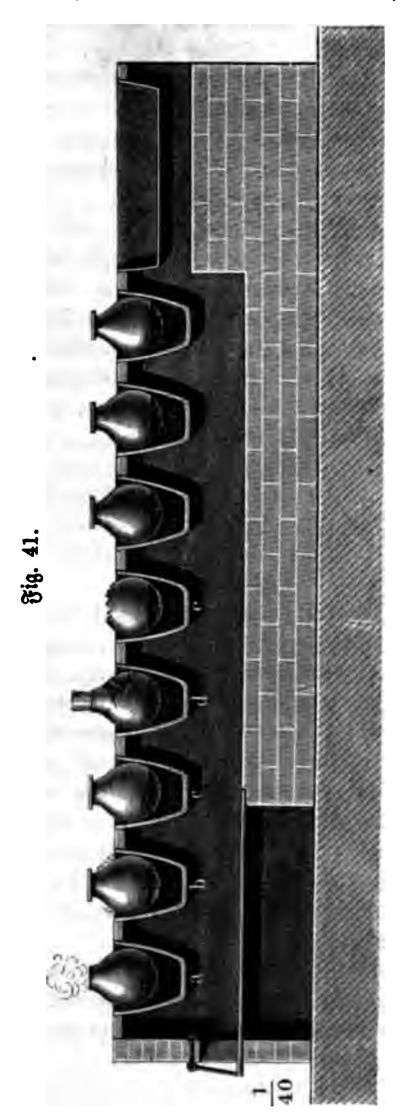


Fig. 41.

Zwischenraume errichteter Herl
oberhalb mit acht doppelt durc
und durch eiserne Querstangen g
Gußeißenplatten bedeckt ist, v
jede zwei 0,41 m im Durchm
tende Kreisöffnungen als T
gußeisernen Kapellen besitzt.

Die hinterste Platte grenz
Thon- oder Bleipfanne von
1 m Länge und 0,8 m Breit
den 1,4 m langen und 0,5 m

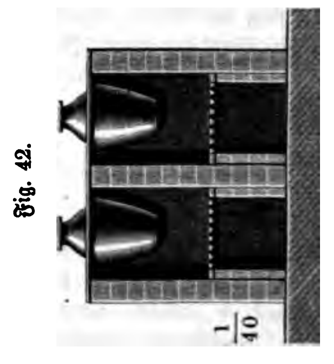


Fig. 42.

Rosten wird, nachdem die mit dem
und Salmiakgemisch beschickten
in die Kapellen eingesetzt und m
bedeckt sind, ein anfangs la
schwächeres, dann zunehmend
Feuer gegeben und bis zur Be
des Sublimationsprocesses unte

Aus den beim Beginn des
offen gehaltenen Sublimation
entwickeln sich nach ungefäh
Stunde weiße Salmiakdämpfe, a
man läßt dieselben etwa 10
lang aus dem Kolben entweich
die darin befindliche Luft möglichst zu entfernen, deckt dann eine, die Kolbe
gut schließende etwa 4 mm starke Bleiplatte auf denselben und befreit de
Theil des Kolbens von seiner Sandhülle, damit die Salmiakdämpfe an die

gelegten und von außen sich abkühlenden Stelle im Innern sich verdichten können. Die im Anfang sich entwickelnden Salmiakdämpfe sind am besten durch einen über dem Ofen ausgebreiteten, mit dem Schornstein oder der Außenseite des Gebäudes communicirenden Dampfmantel von Holz abzuführen, damit sie dem Arbeiter, dessen volle Aufmerksamkeit nun in Anspruch genommen wird, nicht zu lästig werden.

Ist, nachdem der Sublimationskolben theilweise von seiner Sandschicht entblößt, die den Kolben bedeckende Bleiplatte mit einem glasartigen, glänzenden Sublimat bedeckt, so befreit man den über die Kapelle sich erhebenden Kolbentheil völlig von dem darauf liegenden Sande, *c* Fig. 41, und hat nun dafür Sorge zu tragen, daß die Bleiplatten nicht zu fest auf den Kolben backen; um letzteres zu verhindern, klopft der Arbeiter, welcher die Kolben nun stets zu beobachten hat, mit einem Holzstock zeitweilig an die untere Bleifläche und unterhält ein gleichmäßiges Feuer, bei welchem die Kapellenboden nicht zum Glühen kommen dürfen.

Ist der Salmiak in gleichmäßigem Fluß, d. h. erscheint er von außen betrachtet glasig und wird beim Anklopfen die Bleiplatte nicht mehr unter Dampfentwickelung gehoben, so wird erstere nun ruhig auf dem Kolben gelassen, damit der Salmiak unter einem gewissen Drucke verbleibe und dadurch zu einer glasartigen Masse sublimire, welche jedoch die obere Oeffnung nicht ganz zuschließen darf, weshalb man sie zeitweilig, wo dies zu geschehen droht, mit einem spitzen Meißel aus sehr hartem Holze durchbohrt. Erhalten während dieser Operation die Kolben Sprünge, so müssen sie schleunigst entfernt werden. Bei regelmäßigem Gange ist nach 12 bis 16 Stunden die Sublimation beendet, nach Oeffnung der Bleiplatten entwickeln sich keine Dämpfe mehr und man läßt, indem man die Zugöffnung des Ofens schließt, die Bleiplatten entfernt und durch Holz- oder Salmiakpfropfen ersetzt, die Kolben und Kapellen langsam erkalten. Bei seiner Abkühlung dehnt sich der Salmiak aus, so daß alle Kolben reißen und sich die einzelnen Theile als große Scherben von dem Salmiakhut ablösen, *d* Fig. 41; tritt diese Erscheinung ein, so hebt man den oberen Kolbentheil mit dem Salmiak, indem man ersteren durch Schläge mit einem Holzhammer vom unteren Theile trennt, ab, und läßt ihn an einem kühlen Ort langsam erkalten. Die Glasdecke fällt nach und nach vom Salmiak ab und letzterer erscheint als eine durchscheinende Masse, welche, wenn im Anfange zu stürmisch gefeuert wurde, durch mechanisch emporgerissene Kohlentheilchen auf ihrer Oberfläche grau überzogen ist, oder, wenn eine Spur Eisen, als Sand, oder Rost, oder Schwefelkies dem rohen Gemische beigemengt war, durch Gehalt von Eisenchlorid gelb erscheint. Aus dem Grunde sind am besten alle Apparate von Eisen von der Salmiakfabrikation fern zu halten; aus demselben Grunde sind Thon- oder Bleipfannen, Holzständer und Holzhämmer in Anwendung zu bringen.

Gar häufig geschieht es, daß Arbeiter, um sich unter einander zu schaden, Sandkörner in die Sublimationsgefäße werfen; eben aus dem Grunde darf sich, so lange die Operation nicht beendet, der beim Ofen beschäftigte Arbeiter aus dem Locale nicht entfernen, ohne es zu verschließen.

Der von seiner Glasdecke durch Pochen befreite Salmiakhut wird nun mit

einem ringförmigen Eisenmesser, Fig. 43, von seinen grauen oder gelben Stellen durch Schaben befreit und in Hutform verpackt.

Nur ganz weißer durchscheinender Salmiak kann von den Droguisten oder Apothekern gebraucht werden. Eisenhaltiger gelber wird gewöhnlich zu billigerem Preise an die Schnupftabackfabrikanten verkauft.

Verwendet man zur Salmiakfabrikation das nach obiger Methode erhaltene schwefelsaure Ammoniak, so mischt man zu demselben gleiche Theile trocknes verknistertes Kochsalz, nachdem man vorher das rohe schwefelsaure Ammoniak mit einem Drittheil thierischer Kohle in der hinter dem Salmiakofen befindlichen Schale stark geröstet hat, und trägt das Gemisch in die Sublimationskolben ein; bei dieser Operation muß die Temperatur schneller steigen und überhaupt höher gehalten werden.

Fig. 43.

Die bei letzterem Proceß in den Kolben zurückbleibende Salz- und Kohlenmenge wird mit Wasser ausgelaugt, krystallisirt und als rohes Glaubersalz in Glas- oder Sodafabriken verwerthet.

Findet sich noch ein schwammiger Salmiakrückstand auf der Oberfläche des schwarzen Rückstandes, so wird er bei der nächsten Operation wieder beigemischt.

Statt der oben beschriebenen Glaskolben werden nach Prechtl (Technische Encyclopädie. Salmiak) auch 0,6 m weite und 0,35 m tiefe Thonschalen in gußeiserne Sandkapellen eingesetzt und in diesen die Sublimation vorgenommen; der darauf gehörige Helm, welcher aber nicht aus Gußeisen, sondern ebenfalls aus Thon geformt sein muß, ist 0,62 m weit und 0,23 m hoch und in seiner Mitte mit einem Loche durchbohrt, welches, wie die Glaskolben, mit einer Bleiplatte zu schließen ist. Nachdem der Deckel abgehoben und erkaltet ist, fällt der Salmiakkuchen leicht heraus.

Gelingt es, Thongefäße zu erhalten, welche dem wiederholten Temperaturwechsel, wie derselbe bei obiger Operation eintritt, gleichmäßig widerstehen, so ist die Anwendung derselben jedenfalls derjenigen gläserner Kolben vorzuziehen, welche allerdings eine leichtere Beobachtung des Processes gestatten, aber durch ihren jedesmaligen Verlust den Proceß sehr vertheuern. — In chemischen Fabriken, in welchen ich die Anwendung thönerner Sublimationsschalen zur Darstellung von Quecksilbersublimat und Calomel beobachtete, war die innere Glasur der Gefäße nicht ohne Einfluß auf das Product geblieben.

Letztere muß mit der Gefäßmasse sich gleichmäßig ausdehnen und zusammenziehen, sie darf hauptsächlich nicht abspringen und muß frei von Blei und Eisen sein. Ihre Zusammensetzung bezüglich ihrer gleichmäßigen Ausdehnung richtet sich nach der Art des Thons und muß durch Versuche ermittelt werden. Seibl*) hat die Darstellung einer bleifreien Töpferglasur beschrieben, deren Zusammensetzung und Bereitung aus dem Grunde nicht unberücksichtigt bleiben möge, weil sie durch das tiefe Eindringen in die Thonmasse selbst ein Abspringen während oder nach der Sublimation nicht befürchten läßt.

Crace Calvert hat bereits vor 16 Jahren Verbesserungen nach dieser Richtung in der Fabrikation des Salmiaks vorgeschlagen. Er hält es zunächst

*) Dingler's Journal, Bd. CXLIII, S. 317.

für unzweckmäßig, den Salmiak in große und feste Stücke zu verwandeln, da letzterer für seine Anwendung gewöhnlich pulverförmig gebraucht wird; dieser Umstand und der hohe Kostenpunkt der Sublimation in Glasgefäßen haben Calvert veranlaßt, ein neues Verfahren der Salmiakbereitung in Vorschlag zu bringen, welches sich sowohl auf die Anwendung der Apparate und des Sublimationsverfahrens, als auch darauf verbreitet, die Gewinnung eines eisenfreien Salmiaks aus eisenhaltigem Rohmaterial zu erzielen.

Der vorgeschlagene Apparat besteht in einem Gasofen, in welchem 3 bis 4 thönerne Retorten angebracht sind. Diese haben die Gestalt abgestumpfter Kegel von 2 m Länge und sind an beiden Enden offen. Die eine Mündung, welche zum Beschicken dient, hat 0,38 bis 0,48 m, die andere nur 0,20 m Durchmesser. Das weitere Ende hat seine Mündung außerhalb des Ofens an der äußeren Mauerfläche und wird hier in ähnlicher Art, wie die Gasretorten, durch einen Deckel geschlossen. Dieser Deckel ist an der inneren Seite mit einer Schicht von alaunirtem Gips überzogen und in der Mitte von einer 38 mm weiten Oeffnung durchbrochen, mittelst welcher man nicht nur die Operation beobachten kann, sondern auch einen angemessenen Zug in der Retorte hervorbringt, um die Sublimation der Salmiakdämpfe nach den Condensationskammern zu befördern. Das engere Ende der Retorten communicirt mit den letzteren, indem es durch eine in der Mauer, welche die erste Kammer von dem Ofen trennt, angebrachte Oeffnung hindurchgeht.

Der Condensationsapparat besteht aus drei großen gemauerten Kammern, welche im Inneren mit möglichst wenig Eisenoxyd enthaltenden Steinen bekleidet sind. Die erste dieser Kammern hat 6 m Länge, 3,6 m Breite und 3 m Höhe, die zweite 4,5 m Länge, 3 m Breite und 3 m Höhe, die dritte 3 m Länge, 2,4 m Breite und 3 m Höhe. Die letzte Kammer ist mit einer Oeffnung versehen, durch welche die ausgedehnte Luft entweichen kann und welche mit einer aufsteigenden Röhre communicirt, durch welche ein mäßiger Zug in den Kammern herbeigeführt wird. In der Seitenwand jeder Kammer ist eine Thür, durch welche die Entleerung der ersteren erfolgt. Die drei Kammern sind durch gemeinschaftliche Scheidewände von einander getrennt und durch Oeffnungen mit einander in Verbindung, von welchen die zwischen der ersten und zweiten Kammer am tieferen Theil der Zwischenmauer angebracht und 18 qcm weit ist, während die zweite und dritte durch eine gleichgroße Oeffnung am oberen Ende der Scheidewand mit einander communiciren. Erforderniß zur Erzielung günstiger Resultate ist ein möglichst continuirlicher Betrieb und vollkommene Trockenheit des Rohmaterials

Um die Sublimation eines eisenhaltigen Salmiaks zu verhindern, fügt man dem zu sublimirenden Rohsalmiak 5 Procent trocknen, sauren phosphorsauren Kalk zu und vermischt ihn innig damit, oder man verwendet statt des Kalksalzes 3 Procent phosphorsaures Ammoniak. Eine Entfernung des Eisens kann auch in der Lösung des Rohsalmiaks schon dadurch erfolgen, daß man derselben 5 Proc. sauren phosphorsauren Kalk in Lösung zufügt und dann das Ganze zur Trockne verdampft. Durch die Erzeugung von phosphorsaurem Eisenoxyd soll mit diesem Verfahren die Verflüchtigung eisenhaltigen Salmiaks, welcher stets Eisenchlorid

enthält, verhütet werden. — Die Verarbeitung der Theerwässer aus der Fabrikation von Knochenkohle (Spodium) in den Zuckerfabriken ist mit der oben geschilderten Darstellung von Salmiaklösungen aus den Verkohlungsprocessen thierischer Abfälle identisch. Je nach der Qualität der Knochen resultiren 8 bis 10 Proc. Theerwasser mit 7 bis 9 Proc. Ammoniakgehalt. An Theeröl resultiren 1,5 bis 2 Procent.

Darstellung von Ammoniaksalzen aus den Verkohlungsproducten der Steinkohlen.

In seinem Werke „Ueber Theorie und Praxis der Landwirthschaft" sagt Liebig: „Ein jeder Feuerherd, alle die zahlreichen Feuerstätten und Schornsteine in Fabrikstädten und Manufacturdistricten der Hochöfen und Eisenhütten sind ebensoviel Destillationsapparate, welche die Atmosphäre mit der stickstoffhaltigen Nahrung einer untergegangenen Pflanzenwelt bereichern.

Von der Quantität Ammoniak, welche auf diese Weise in die Atmosphäre übergeht, kann man sich einen Begriff machen, wenn man sich vorstellt, daß manche Leuchtgasfabrik aus dem Gaswasser jährlich viele Hundert Centner Ammoniak gewinnt.

In der That resultiren ungeheure Zahlenwerthe, versucht man es, das bei den Verbrennungs- und Verkohlungsprocessen der Steinkohle frei werdende Ammoniak in das Bereich volkswirthschaftlicher Speculation zu ziehen. In einer Gasfabrik z. B., welche zur Darstellung von 30 900 Cubikmeter (1 Million Cubikfuß) Leuchtgas 22 500 Kilo New-Castle-Kohlen verwendet, werden bei einem Stickstoffgehalte der letzteren von 0,75 Procent 204,9 Kilo Ammoniakgas entwickelt, welche nahezu 800 Kilo schwefelsaures Ammoniak liefern. Noch bedeutender gestalten sich die Zahlen, sobald die auf den Feuerherden und in den Coaksöfen entwickelte Ammoniakmenge, welcher gegenüber die in den Gasfabriken erzeugte verschwindend klein erscheint, in das Bereich der Calculation gezogen wird. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen die Bemühungen unserer Industrie gerechtfertigt, die bei den Verbrennungs- sowie Verkohlungsprocessen der Steinkohlen freiwerdenden Ammoniakmengen in verdichteten Zustand überzuführen und zu verwerthen.

So vollkommen eine derartige Verdichtung behufs der Reinigung des Leuchtgases nun auch zu erzielen ist, so wenig gelöst erscheint bis jetzt diese Aufgabe in Bezug auf freie Feuerungen und Coaksöfen.

Eine Entziehung des Ammoniaks der Verbrennungsgase dadurch, daß man dieselben über Gips, Eisenvitriol, verwitterte (schwefelkieshaltige) Braunkohle und dergleichen leitet, wird immer große Schwierigkeiten darbieten; es scheint daher vortheilhafter, wie Wagner in seinem Jahresbericht der chemischen Technologie 1857 berichtet, sogleich bei der Verbrennung der Steinkohlen dahin zu streben, daß das Ammoniak in den Verbrennungsgasen in Gestalt eines leicht verdichtbaren Ammoniaksalzes — Salmiak — enthalten sei. Es werden zu diesem

decke die Steinkohlen mit einer Lösung von Chlormagnesium (Mutterlauge der
linen oder des Meerwassers) befeuchtet.

Die bei der Verbrennungstemperatur aus dem Chlormagnesium sich ent-
ckelnde Salzsäure verbindet sich mit dem gleichzeitig entstandenen Ammoniak zu
lmiak. Die Verbrennungsgase werden aus dem Rauchfang in eine Kammer
leitet, vielleicht unter Mitwirkung eines Exhaustors, worin sich der Salmiak ab-
t, der durch Sublimation gereinigt wird. Bei Steinkohlen, die größere
engen von Thon unter ihren mineralischen Bestandtheilen enthalten, wird Koch-
lösung die Stelle der Chlormagnesiumlösung vertreten können.

In Gegenden, wo man, wie in Belgien und am Rhein, den Steinkohlen-
ub mit Thon zusammenknetet und verbrennt, möchte ein Zusatz von Kochsalz
onders anzuempfehlen sein, um einen an Salmiak sehr reichen Ruß zu erhalten.
enso möchte die Einführung eines solchen Verfahrens für Salinen und Soda-
riken, die auf Steinkohlenfeuerungen eingerichtet sind, einen großen Gewinn
werfen."

So wenig die Wirkung des Chlormagnesiums als Verdichtungsmittel der
monialgase in obigem Verfahren in Zweifel gezogen werden kann, so fraglich
chte der praktische Werth des Kochsalzes für gleiche Zwecke selbst bei thonhal-
en Brennmaterialien erscheinen.

Wir haben es im Kochsalz mit einem nicht allzu schwer schmelzbaren und
ter dem Einfluß eines Gasstromes sehr flüchtigen Salz zu thun, welches durch
de Eigenschaften, entweder indem es die Kohle verschlackt und dadurch deren
llständige Verbrennung hindert, oder sich der Einwirkung durch Verflüchtigung
tzieht, die Bildung des Salmiaks nur unvollkommen bewerkstelligen kann.

Sehr fraglich erscheint aber der Werth eines solchen Verfahrens unter An-
ndung eines Exhaustors, also eines Apparates, der zu seiner Bewegung einer
wissen Kraft, d. h. Brennmaterialaufwand, erheischt, welcher den Werth des zu
zielenden Ammoniaksalzes bedeutend herabdrücken muß. Aus dem Grunde möch-
 auch die Versuche, welche Herr Professor Kuhlmann behufs der Fabrikation
s Salmiaks aus den Verkohlungs- und Verbrennungsproducten der Knochen und
teinkohlen angestellt, nur durch locale Verhältnisse bedingte Vortheile bieten. Er
tete die aus den zum Brennen der Knochen dienenden Oefen austretenden, mit
n Verbrennungsgasen der Steinkohlen gemischten Dämpfe, bevor sie in den
hornstein gelangten, durch einen großen steinernen Behälter, in welchem durch
 aus vier durchlöcherten Guttaperchaflügeln zusammengesetztes Schöpfrad be-
ndig Manganchlorürlösung (der Rückstand von der Chlorbereitung) gehoben
d in Form eines Regens ausgegossen wurde.

Diese Lösung entzieht den Verkohlungsgasen der Knochen und den Verbren-
ngsgasen der Steinkohlen das Ammoniak und es bildet sich Salmiak, kohlen-
rsaures Manganoxydul, Schwefelmangan u. s. w. Um die aus Coaksöfen ent-
ckelten Gase auf ihren Ammoniakgehalt zu verarbeiten, läßt Kuenzi (Génie
dustr. 1858) dieselben über mit Salzsäure gefüllte Bleipfannen und sodann in
e Kammer treten, in welcher sich ein aus einem oberhalb aufgestellten Reservoir
ömender Salzsäureregen in eine untergesetzte Bleipfanne ergießt.

Die den Gasen innewohnende Wärme dient zur Verdampfung der so erzielten Salmiaklösungen. Aus dieser Kammer gelangen die Gase nach dem Schornstein. Die Ausführung eines solchen Vorschlags bedarf einer in ihren einzelnen Theilen sehr präcisen Handhabung und Ueberwachung; sie steht noch zu wenig durchgearbeitet vor uns, um ihren praktischen Werth zur vollkommenen Geltung gelangen zu lassen.

Wir müssen es somit der Zukunft anheimstellen, über die hier kurz besprochenen Vorschläge endgültig abzuurtheilen, und können es uns nicht verhehlen, daß, so günstig die Resultate für den ersten Augenblick erscheinen, zur Erreichung derselben noch manche gefährliche Klippe zu umsteuern ist, daß Qualität des Brennmaterials und locale Verhältnisse nicht ohne Einfluß auf das Gelingen des einen oder anderen Verfahrens sind und daß, gelänge es, ein solches zur Geltung zu bringen, die Masse von Ammoniaksalzen, welche dann den Markt überschwemmten, deren Preis in solchem Grade herabdrücken würde, daß schließlich deren Gewinnung, Abscheidung und Reinigung nur geringe pecuniäre Vortheile versprechen könnten.

Es bleiben somit die Condensationsproducte der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen bis jetzt die hauptsächlichste Ammoniakquelle, für deren Ausbeutung äußerst verschiedene Wege, die ebenfalls sehr oft durch locale Verhältnisse bedingt sind, offen stehen und eingeschlagen werden. Dem Bulletin de la société industr. de Mulhouse (1853, Nr. 129) entnehmen wir ein Verfahren, welchem die Mühlhauser Industriegesellschaft die silberne Preismedaille zuerkannt hat. Dieselbe wurde den Herren Möhrlin und Holl zuerkannt, welche aus der ammoniakalischen Flüssigkeit der Leuchtgasfabrik zu Mühlhausen Salmiak fabriciren.

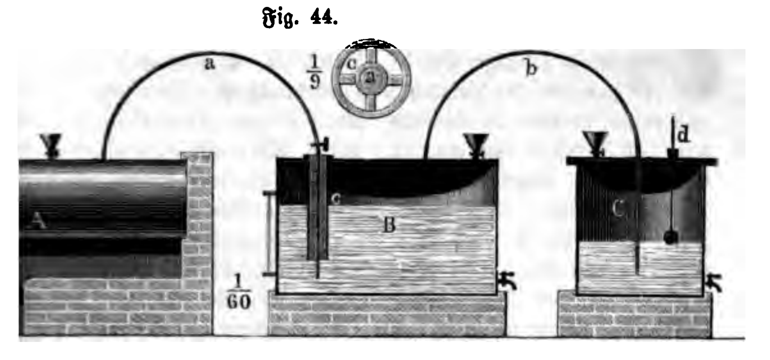
Die größte Schwierigkeit, bestehend darin, die ammoniakalische Flüssigkeit frei von den darin enthaltenen Theersubstanzen zu liefern, wurde in folgender Weise gehoben: Die ammoniakalische Flüssigkeit wird mit einer gewissen Menge gelöschten Kalkes gemischt und dann in einem mittelst Dampf erhitzten Eisenkessel destillirt.

Die flüchtigen Theile des Gemisches ziehen durch ein Schlangenrohr, worin sich der größte Theil des Theers verdichtet, während das Ammoniak seinen Weg fortsetzt und durch einen Woolf'schen Apparat streicht, worin es die fremdartigen Substanzen fast ganz absetzt und sich zuletzt in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäß verdichtet. Dieses flüssige Ammoniak wird zur Vorsicht ein zweites Mal destillirt und dann mit einem geringen Ueberschusse von Salzsäure gesättigt. Der aus dieser Salmiaklösung durch Verdampfung in Bleipfannen (?) erhaltene Salmiak wird in Ziegelform gepreßt, in einer Trockenkammer getrocknet und enthält dann geringe Mengen schwefelsauren Ammoniaks und 8 bis 10 Proc. Wasser. Nochmals sublimirt liefert er ein ganz reines Product. 100 kg Steinkohlen liefern im Durchschnitt 10 kg Ammoniakwasser von 5 bis 8° B.

In den Gasfabriken wird das in den Condensatoren und Scrubbers verdichtete Ammoniakwasser, sowie die über dem Gaskalk aus den Waschtrommeln abgeschiedene Ammoniak haltende Flüssigkeit in der Weise behandelt, daß man dieselbe mit einem Drittel ihres Volumens gelöschtem Kalk gemischt in einem mit Sicherheitsventil und Wasserstandsröhren versehenen Dampfkessel *A*, Fig. 44, zum Kochen erhitzt und die sich entwickelnden, ammoniakhaltigen Dämpfe in die mit

ebenfalls gefüllten Vorwärmer von Eisenblech *B*, deren zwei parallel
er stehen, von denen in der Zeichnung einer den anderen deckt, ein-
hier befindliche Flüssigkeit nimmt zunächst die Dämpfe und Gase auf

Fig. 44.



, gering erhitzt, durch das Abzugsrohr *b* nach dem Bleicylinder *C*
Schwefelsäure von 10° B. gefüllt ist. In diesem verdichtet sich das
s und bildet, sobald die Flüssigkeit nur noch schwach sauer ist, eine
n Bleipfannen auf 21° B. concentrirt und dann in Holzbottichen zur
des condensirten Theers hingestellt, sodann aber unter Auskrückung
heidenden Salzes eingedampft wird. Damit bei eintretendem Still-
en oder anderen Apparates kein Zurücktritt der Schwefelsäure aus *C*
ge, mündet das Rohr *a* in ein weites, oberhalb offenes Sicherheits-
dessen Querschnitt in der Austrittsstelle in 1/9 natürlicher Größe
ichnet ist, durch welches die äußere Luft durch die Flüssigkeit Zutritt
er Schwimmer *d* im Bleigefäß zeigt die Zunahme der Flüssigkeit an.
en Bleipfannen ausgekrückte Salz wird in Körben über den Ab-
n abtropfen gelassen, sodann auf Eisenplatten ausgebreitet, die sich
Pfannenfeuerung befinden, unter denen die nach dem Schornstein ab-
euerungsgase circuliren.

iesen Platten getrocknet erscheint das Salz auf der Oberfläche grau,
che fast weiß, verliert aber diese weiße Farbe, sobald es mit der fri-
läche der Luft einige Zeit preisgegeben wird; es riecht stark nach Kohlen-
, welche die Ursache der durch Luftzutritt hervorgerufenen Schwärzung
nen. Die in den Scrubbers der Gasfabriken durch Schwefelsäure ver-
mmoniakgase neutralisiren letztere nicht so vollständig, daß diese nicht
sorption des aus dem Dampfkessel entwickelten Ammoniaks verwendet
te, und aus diesem Grunde wird dieselbe gewöhnlich der in den Blei-
befindlichen Schwefelsäure beigemischt und dann als schwefelsaures
verwerthet.

rohe schwefelsaure Ammoniak kann durch Kohle gereinigt und desinficirt
s geschieht jedoch nicht in den Gasfabriken. Es dient sowohl zur
des Salmiaks wie des Salmiakgeistes, und wird gleichzeitig in den
en zur Darstellung des Ammoniakalauns verwendet.

In neuerer Zeit sind hauptsächlich zwei Methoden zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak aus den Theerwässern der Leuchtgasfabriken in Vorschlag gebracht worden, welche von dem vorigen Verfahren in der Construction der Apparate und im Princip abweichen und im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

H. Esson in Cheltenham läßt das Ammoniakwasser, nachdem es in den Scrubbers die gehörige Stärke erhalten hat, in eine gute eingedeckte gußeiserne Cisterne pumpen, die ziemlich hoch angebracht ist. Hier läßt man es sich setzen und pumpt es dann in eine noch höher gelegene kleine Cisterne, welche nahe bei den Destillirkästen und etwa 3,3 Meter höher als diese angebracht ist. Letztere Cisterne wird immer voll gehalten, damit in ihrem Abflußrohr stets ein gleicher Druck stattfindet. Man richtet nämlich die Pumpe so ein, daß sie etwas mehr liefert als nöthig ist, und läßt das überflüssige Wasser durch ein Ueberlaufrohr wieder zurückfließen. Von der oberen Cisterne führen eine oder mehrere Röhren mit zweckmäßigen Regulirhähnen zu den Destillirkästen, um diesen das Wasser zuzuführen. Diese haben immer einen rechteckigen Horizontalquerschnitt, sind 1,5 bis 3 m breit, 0,3 bis 0,6 m tief, und 5 bis 7 m hoch; sie sind dampfdicht, entweder aus Eisen oder Holz; inwendig haben sie in Abständen von etwa 0,8 m eiserne Scheidewände, die 1,5 m von oben anfangen und bis 0,6 m über den Boden hinuntergehen. Das Ammoniakwasser wird oben eingeführt und fällt auf eine Reihe von Traversen, die an eisernen Wänden sitzen, bis auf den Boden hinunter; die 0,6 m am Boden des Apparates sind zur Hälfte mit der Flüssigkeit gefüllt; unmittelbar über dem Boden wird Dampf von 10 Kilo Druck auf den Quadratzoll in die Flüssigkeit eingeleitet. Der Dampf geht durch die Flüssigkeit hindurch, steigt zwischen den eisernen Wänden in die Höhe und verdampft dabei das reine Ammoniak, welches in den oberen Theil des Apparates und von da nach den Sättigungsgefäßen geleitet wird. Die Sättigungsgefäße haben 3 bis 6 cbm Inhalt, sind mit Blei ausgeschlagen und von verschiedener Form. Die cylindrischen Gefäße mit halbkugelförmigem Deckel und flachem Boden verdienen den Vorzug; im Deckel ist ein Mannloch zu Reinigungs- oder Reparaturzwecken angebracht. Das Ammoniakdampfrohr tritt an der Seite ein, ist halbkreisförmig gebogen und mit einer Anzahl von länglichen, kleinen Oeffnungen versehen. Neben dem Sättigungsapparat und etwas höher als dieser steht ein hölzernes Gefäß von achteckiger Form mit Blei ausgeschlagen; in dieses Gefäß wird die Säure gebracht und mit Wasser so verdünnt, daß die Entstehung von festen Salzen im Sättigungsapparat nicht möglich ist. In den Verbindungsröhren zwischen dem Säuregefäß und dem Rohre ist ein kurzes Stück Gummischlauch angebracht, um den Zufluß der Säure zu reguliren.

Wenn der Sättiger mit Säure gefüllt ist und das Ammoniakwasser durch den Dampfapparat geht, so tritt der Ammoniakdampf in die Säure und das Ammoniak wird fixirt. Es entwickeln sich bei diesem Proceß Schwefelwasserstoff und andere schädliche Gase; diese werden durch ein Rohr vom Obertheil des Sättigungsapparates in einen Condensator geführt, wo der condensirbare Theil derselben flüssig wird. Die Flüssigkeit ist geruchlos und unschädlich; man kann sie in die Wasserkästen der Oefen ablaufen lassen; das Gas dagegen wird durch ein Rohr der Kesselfeuerung zugeführt und dort verbrannt.

Der Sättigungsapparat hat unten am Boden eine passende Röhre, um die gesättigte Flüssigkeit in einen mit Blei ausgeschlagenen hölzernen Kasten, welcher das Absitzbassin heißt, abfließen zu lassen. Dieses Bassin befindet sich in solcher Höhe, daß es unterhalb des Sättigers und oberhalb des Abdampfgefäßes steht. Nachdem sich in dem Absatzbassin die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie dem Abdampfgefäße zugeführt. In den Destillirkästen sammelt sich eine beträchtliche Menge Wasser, welche in geschlossenen Gefäßen mit Kalk behandelt wird; das hierbei entweichende Ammoniak wird in Sättigungsgefäßen duch Schwefelsäure fixirt.

Die Abdampfpfannen sind mit Blei ausgeschlagene Holzkästen von 2 bis 3 dm Tiefe; in denselben liegt ein langes Bleirohr von 2 cm Durchmesser aufgewunden, welches mit Hochdruckdampf gespeist wird. Das Salz, welches sich in dieser Pfanne abscheidet, wird in ein Waschbassin geschöpft, um es von anhängender Mutterlauge zu befreien. Nach dem Waschen wird das Salz auf hölzernen Sieben getrocknet und die ablaufende Mutterlauge gesammelt. Da diese meist sehr schmutzig ist, so wird sie in einen Dampfraum gebracht, durch welchen man den gebrauchten Dampf von einem der Apparate durchleitet; sie wird bald rein und dann in das Abdampfgefäß zurückgebracht.

Das hier geschilderte Verfahren unterscheidet sich von dem zuerst beschriebenen dadurch, daß die Entwickelung des Ammoniaks aus den Theerwassern mittelst Hochdruckdampf und in der Weise erfolgt, daß das Theerwasser dem Dampfstrom entgegengeführt und auf seinem Wege durch den Destillirapparat seines Ammoniaks beraubt wird, welches mit dem Dampf den Saturationsflüssigkeiten verdünnter Schwefelsäure zuströmt. Es versteht sich von selbst, daß hierbei nicht alle Ammoniakverbindungen zerstört oder verflüchtigt werden, und daß die Destillationswasser noch immer durch Kalk zersetzbare Verbindungen enthalten müssen, welche dann, wie Esson auch andeutet, zur Darstellung von Salmiakgeist (s. unten) Verwendung erfahren können.

Ein anderes von Baggs und Braby aufgestelltes Verfahren der Ammoniaksalzbereitung beruht darauf, das Ammoniak aus den Theerwassern der Gasfabriken mit Hülfe eines Luftstromes zu gewinnen, indem sie das Wasser, mit gelöschtem Kalk vermischt, in einem Kessel auf 40 bis 100° C. erhitzen; dann durch ein im Boden des Kessels einmündendes Rohr atmosphärische Luft hindurchtreiben. Nahe über die Einmündestelle ist ein siebartig durchlöcherter Boden eingelegt, um die Luft zu vertheilen. Aus dem oberen Theile des Kessels entweicht die mit Ammoniak und Wasserdampf gesättigte Luft in kalt gehaltene, mit Wasser, Schwefelsäure oder Salzsäure gefüllte Sättigungsgefäße oder Absorptionsgefäße, in welchen das Ammoniak entsprechend zurückgehalten respective neutralisirt wird.

Die in Deptford nach diesem Princip ausgeführte Anlage besteht aus einer Cisterne für das Gaswasser von 10,5 m Länge, 2,1 m Breite, 1,8 m Tiefe. Der eiserne Kessel zum Erwärmen des Wassers hat 9 m Länge, 1,8 m Durchmesser und faßt etwa 182 hl Wasser. Am Boden des Kessels liegen zwei gußeiserne Röhren, von 7 cm Weite, welche mit vielen kleinen Löchern versehen sind, durch welche Luft in die Flüssigkeit gepreßt wird. Die Luftpumpen haben 65 cm Durchmesser und $^1/_2$ m Hub. Ein mit 12 Armen versehener Rührapparat, mit 80 Umdrehungen pr. Minute, bewirkt die Bewegung der Flüssigkeit.

Vom Kessel gelangt die mit Ammoniak gesättigte Luft in einen Kalkrei ein hölzernes oder eisernes Gefäß mit 16,75 hl Inhalt, welches zu 1/3 Höhe mit Kalkmilch gefüllt und mit einem siebartig durchbrochenen, dopp Boden im Inneren versehen ist. Ein Rührapparat bedingt die Bewegun Kalkmilch. Von diesem Reiniger aus gelangt die Luft durch ein mit Wass gekühltes Schlangenrohr in eine aus drei Gefäßen bestehende Vorlage. dieser Gefäße enthalten zu 1/3 ihres Inhaltes kaltes Wasser, das letztere i einer concentrirten Lösung von Eisenchlorid gefüllt, welche, unter Erzeugun Salmiak, das gelöste Eisen als Hydrat abscheidet, während die ersten zwei G Salmiakgeist enthalten. Selbstverständlich ist der Inhalt der Absorptions wenn die Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak beabsichtigt wird, verd Schwefelsäure.

Inwieweit dieses Verfahren dem zuerst genannten gegenüber Vo bietet, ist schwer zu bestimmen, da doch anzunehmen, daß die directe Wirkun Dampf die Zersetzung und Verflüchtigung des Ammoniaks aus den Theern bedeutend beschleunigen und vervollständigen müsse. Und da der Zutrit Wärme bei dem soeben geschilderten Verfahren nicht ausgeschlossen ist, so auch einer Verflüchtigung von Kohlenwasserstoffen aus den Condensationsw durch den einwirkenden Luftstrom nicht vorzubeugen sein.

Der in neuester Zeit von E. Solvay empfohlene Apparat*) fü Destillation ammoniakalischer Gaswässer ist horizontal construirt und wir directem Feuer geheizt. Er hat den Vortheil, daß eine fortwährende Bew der ganzen Flüssigkeitsmasse veranlaßt wird, indem die eigenen Dämp Destillation durch die Flüssigkeit selbst hindurch gedrängt werden. Bes merkwürdig ist der Apparat durch das Princip, welches seiner Constructi Grunde liegt, und welches ermöglicht, daß die Dämpfe der Destillation selbst destillirende Flüssigkeit vorandrängen und weiter bewegen und zwar in horiz Richtung und entgegengesetzt von der Richtung des Dampfstromes. In B der Details sei hier auf die vom Ingenieur G. Th. Gerlach gelieferte Beschr des Apparates in der unten citirten Zeitschrift verwiesen.

---

*) Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, Bd. 21, S. 15.

VI.

Fabrikation des Salmiakgeistes.

Dieselbe kann in Folgendem nur insoweit besprochen werden, als es sich darum handelt, die Methoden zu beschreiben, welche einerseits die Darstellung von Salmiakgeist in größerem Maßstabe gestatten, andererseits den Fabrikanten in den Stand setzen, die Fabrikation unter Verwendung von billigen und reichlichen Ammoniakquellen, wie die Condensationswasser der Gasanstalten oder die Theerwasser bei der Spodiumfabrikation es sind, zu bewerkstelligen.

Die oben in Fig. 44 dargestellte Destillation der Theerwasser zur Gewinnung des Ammoniaks als schwefelsaures Salz, wie solche in der Dresdner Gasfabrik besteht, eignet sich auch zur Darstellung eines für gewisse Gewerbebranchen entsprechend reinen Salmiakgeistes, sobald man das Gefäß *C*, statt mit Schwefelsäure, mit reinem Wasser füllt und für genügende Abkühlung des letzteren während der Condensation des Ammoniaks Sorge trägt.

Außer dieser findet zur Darstellung von Salmiakgeist aus ammoniakalischen Theerwassern auch der Apparat Fig. 45 Anwendung. Derselbe besteht aus dem Kessel *A*, durch directe Feuerung erhitzt, aus den Vorwärmern *B* und *C*, durch die Condensationsröhren *d e f* erwärmt, sowie aus dem mit ersteren durch die Rohrleitung *g* verbundenen Absorptionsgefäße *D E F*, von welchen beide letzteren durch das Gasfilter *G, H* mit einander correspondiren. Die Gefäße *A, B* sind durch das Rohr *l*, *B, C* durch *m* mit einander so verbunden, daß die in letzteren beiden vorgewärmten Flüssigkeiten nach Entfernung des Inhaltes von *A* nach diesen übergeführt werden können, worauf die an den Verbindungsröhren *l m* befindlichen Hähne geschlossen und *B, C* mit kaltem Theerwasser aufgefüllt werden. Ist das geschehen, so vermischt man den Inhalt des Kessels *A* mit einem Drittheil seines Volumens gelöschten Kalk, füllt das Bleigefäß *D* mit starker Salzsäure, die Gefäße *E F* mit reinem Wasser und setzt die Gasfilter *G H* auf letztere beiden. Diese Filter sind zwei durch ein Bleirohr *k* mit einander verbundene Cylinder von Weißblech, welche mit einem durchlöcherten Boden *p* versehen

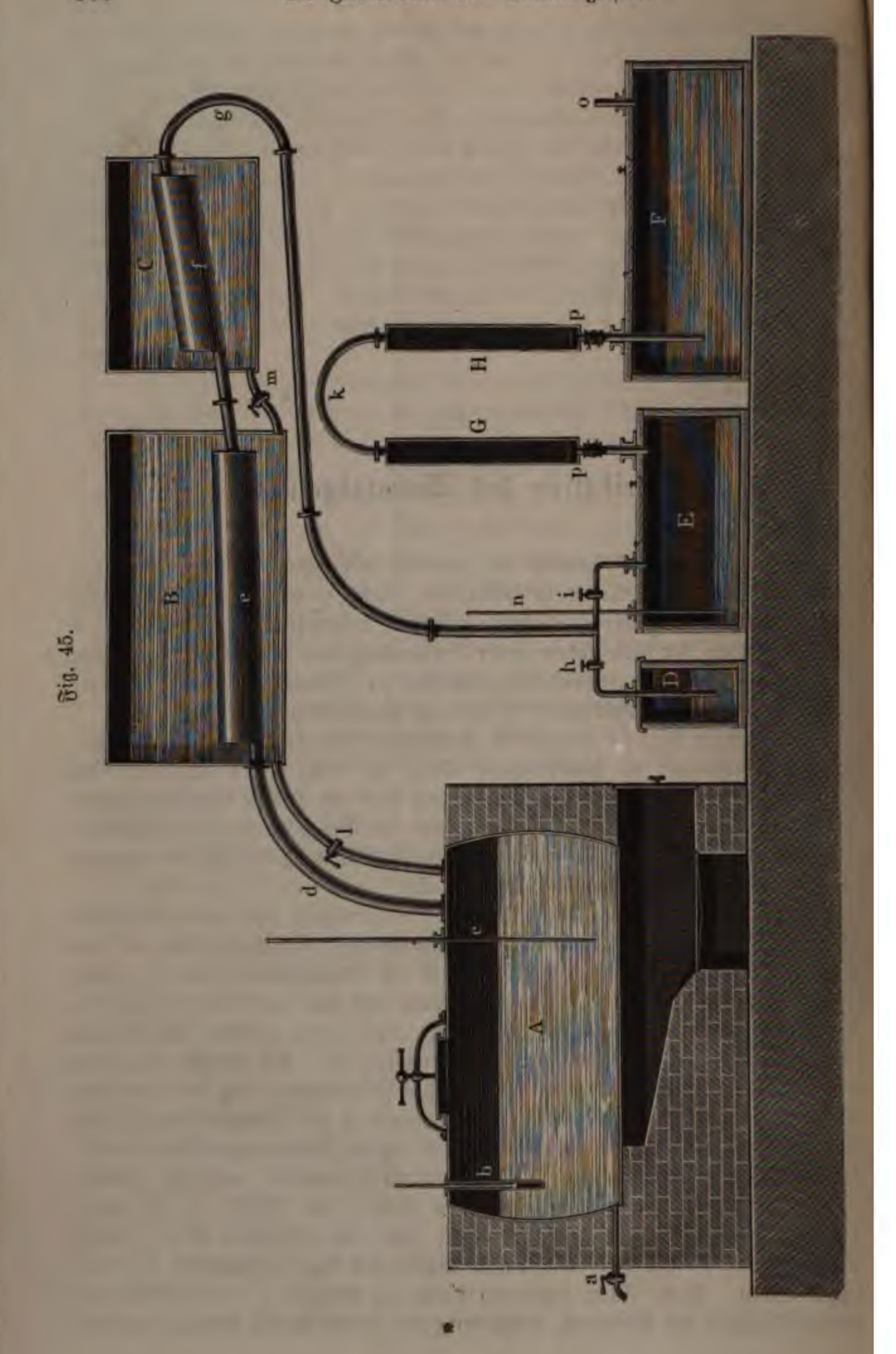


Fig. 45.

b mit frisch ausgeglühter Holzkohle gefüllt sind, damit die aus dem Gefäße *E* stretenden Gase ihrer letzten empyreumatischen Beimengungen beraubt werden. lcher Gasfilter werden drei bis vier Paare, behufs des schnellen Wechselns derben, vorräthig gefüllt gehalten.

Nachdem Alles so weit vorbereitet, wird der Kessel *A* geheizt; das entweichende s tritt mit Wasserdämpfen gemischt aus dem Kessel durch *d* nach dem Condenionsrohre *e* und aus diesem nach *fg*, wodurch ein Antheil Wasserdampf verdichtet ch *A* zurückgeführt wird. Um die Temperatur der Flüssigkeit in letzterem zu ssen, ist das Thermometer in eine mit Messingfeilspänen gefüllte Blechhülse *b* gesenkt. Ist an dieser das Quecksilber auf + 93,75° C. gestiegen, so öffnet n den Hahn *h* und schließt den bis dahin offen gehaltenen Hahn *i*, so daß s aus *g* austretende Ammoniakgas in die in dem Bleigefäß *D* enthaltene alzsäure einströmt. Man wechselt nun rasch die Gasfilter *G* und *H*, durch lche bis dahin das aus *A* kommende Gas gereinigt wurde, und ersetzt diese durch ugefüllte, schließt dann den Hahn *h* und läßt das Gas wiederum durch *i* nach *G H F* treten. Das Wechseln der Gefäße *G H* geschieht wieder, sobald e Temperatur in *A* auf + 96° C., + 98° C., + 100° C. gestiegen ist; an unterbricht die Operation, wenn die Temperatur in *A* + 102° C. erreicht t; dann ist aus der Kalkflüssigkeit das Ammoniakgas vollständig entfernt; man ßt diese durch den Hahn *a* ablaufen und sodann den Inhalt der Vorwärmer *B C* ach *A* fließen, um diesen mit gelöschtem Kalk gemischt auf Ammoniak zu verbeiten. Während der Inhalt des Kessels *A* sich allmälig auf + 102° C. erwärmt, steigt die Temperatur im Vorwärmer *B* auf + 85° C., in *C* auf 25 bis 1° C. Enthält das Gefäß *F* 150 Kilogramm Wasser, so erhält man daraus Salmiakgeist von 0,910 specif. Gewicht; bei 200 Kilogramm Wasser von 0,920 pecif. Gewicht. Durch die gläsernen Sicherheitsröhren *c n* in *A* und *E* ist ein Zurücksteigen der Flüssigkeiten verhindert, wie eine constante Controle für die Größe es Gasdruckes geboten.

Ein zu gleichem Zwecke der Darstellung von Ammoniaklösung später mpfohlener Apparat von Lange dürfte dem soeben beschriebenen in der Lösung er gestellten Aufgabe deshalb nachstehen, weil er, wie sich aus der Construction rgiebt, keine genügenden Vorrichtungen bietet, um die Kohlenwasserstoffe völlig urückzuhalten, wie solche in den Kohlenfiltern des vorigen Apparates in sehr weckmäßiger Weise geboten sind.

Tafel für das specifische Gewicht des Salmiakgeistes nach Wachsmuth.

Specif. Gewicht	Grade nach Beck	Gramm Ammoniak in 1 Kilo	Gramm Ammoniak in 1 Liter	Bemerkungen
0,870	25,4	384,4	334,5	Im Handel mit Salmiakgeist ist in Deutschland meist ein bestimmter Preis pro Grad Beck und pro Centner vereinbart; wird für solchen 1 Mark berechnet, so wird z. B. 1 Centner Salmiakgeist von 9 Grad Beck mit 9 Mark, von 17 Grad Beck mit 17 Mark bezahlt. Dieser Bezahlungsmodus führt aber, nach Marx in Stuttgart, zu wesentlichen Inconsequenzen. Es enthält nämlich nach beistehender Tabelle ein Centner Salmiakgeist von
0,880	23,0	347,2	305,5	
0,890	21,0	311,6	277,3	
0,900	19,0	277,3	249,5	
0,910	17,0	244,9	222,8	
0,920	15,2	213,4	196,3	
0,930	12,8	182,9	170,1	
0,940	10,9	152,9	143,7	
0,950	9,0	124,2	118,0	
0,960	7,0	97,0	93,1	
0,970	5,2	70,2	68,0	
0,980	3,3	45,3	44,3	
0,990	1,6	21,0	20,7	

Grad Beck	Pfund Ammoniak	1° Beck entspricht Pfd. Ammoniak
1	1,40	1,40
10	14,10	1,41
15	21,10	1,42
17	24,50	1,44
20	29,50	1,47

Es wird also im Salmiakgeist von 20° für 1,47 Pfund Ammoniak nur so viel bezahlt, als im 10grädigen für 1,41 Pfund, mithin wird 1 Pfund Ammoniak in Salmiakgeist von

1 Grad bezahlt mit 71,4 Pfennigen
10 „ „ „ 70,9 „
20 „ „ „ 67,7 „

Man verwerthet demnach in hochgrädigem Salmiakgeist das Ammoniak schlechter als in niedergrädigem, obwohl bei Fabrikation und Behandlung der hochgrädigen Producte die Verluste durch Verflüchtigung an Ammoniak viel bedeutender sind als bei niedergrädigen, so daß es eher angezeigt wäre, das Ammoniak in jenem theurer zu bezahlen als in diesem. Es dürfte sich deshalb nach Marx empfehlen, bei Abschlüssen den Preis pr. Pfund Ammoniak zu vereinbaren, etwa so, wie man bei Alkoholabschlüssen nach Literprocenten kauft. Die Stärke des Salmiakgeistes würde dann, statt mit dem Beck'schen Aräometer, mit einem Procent-Aräometer, ähnlich dem Tralles'schen Alkoholometer, für Ammoniakprocente zu messen sein.

Anhang.

Nachweisung der wichtigsten literarischen Hülfsquellen.

I. Phosphorfabrikation.

Böhler, Neue Methode, Phosphor darzustellen. Poggendorff's Annalen Bd. 17, S. 178.
eykauf, Verbesserte Methoden der Phosphordarstellung. Journal für praktische Chemie Bd. 21, S. 317.
Seubert, Phosphorformmaschine. Dingler's Journal Bd. 115, S. 22.
Payen, Fabrikation des Phosphors. Dingler's Journal Bd. 115, S. 45.
Donovan, Darstellung des Phosphors. Dingler's Journal Bd. 123, S. 36.
Kontrand, Phosphorgewinnung durch Salzsäuregas und Kohle. Compt. rend. 1854, p. 864.
fleck, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation. Leipzig 1855.
Gentele, Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation. Dingler's Journal Bd. 144, S. 190.
Drisson, Verfahren der Phosphorfabrikation mittelst Kieselsäure. Polytechnisches Centralblatt 1870, S. 406.
Dann, Darstellung von Phosphor. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1873, S. 1428.
larbe u. Lencauchez, Verbesserungen in der Phosphorfabrikation. Bulletin de la société chim. 1876, p. 335.
lbright u. Wilson, Formen des Phosphors. Dingler's Journal Bd. 176, S. 322.

II. Amorpher Phosphor.

chrötter, Die allotropischen Zustände des Phosphors. Poggendorff's Annalen Bd. 81, S. 276, 299.
lbright, Darstellung von amorphem Phosphor. Dingler's Journal Bd. 124, S. 276.
erjonne, Oxydation des amorphen Phosphors. Compt. rend. T. 45, p. 113.

Ricklés, Reinigung des amorphen Phosphors. Dingler's Journal Bd. 140, S. 229.
Coignet, Reinigung des amorphen Phosphors. Payen, Précis de chim. industrie, Paris 1859.

III. Leimfabrikation.

a. Lederleim und Fischleim.

Du Hamel, Die Kunst des Leimsiedens. Descriptions des arts T. 8.
Leuchs, Anweisung zur Bereitung des Fischleims. Nürnberg 1828.
Arnold, Bereitung des Leimes. Quedlinburg 1826.
Ueber wasserdichten Leim. Bayerisches Kunst- und Gewerbeblatt 1823, S. 324.
Bertout, Englischer Leim. Annal. d'industr. T. 12, p. 213.
Ueber Leimfabrikation. Journal of the Franklin T. 1, p. 302.
Goubely, Verfahren aus Karpfenschuppen Leim zu fertigen. Brevets d'invent. T. 12, p. 268.
Leim wasserdicht zu machen. Dingler's Journal Bd. 15, S. 204.
Dupasquier, Leim aus Fischschuppen. Brevets d'invent. T. 10, p. 189.
Couper, Patent auf Leimsieden. Journal of the Franklin T. 6, p. 87.
Coulier, Neues Verfahren, Leim zu bereiten. Dingler's Journal Bd. 43, S. 302.
Goubely, Leim aus Fischschuppen. Dingler's Journal Bd. 50, S. 107.
Levol, Leim aus Hautabfällen. Dingler's Journal Bd. 51, S. 155.
Devouls, Vorrichtung, den Leim in dünne Tafeln zu schneiden. Brevets d'invent. T. 23, p. 325.
Nelson, Leim aus Gerbereiabfällen. Dingler's Journal Bd. 77, S. 60.
Karmarsch, Ueber die bindende Kraft des Leimes. Mittheilungen des Hannoverischen Gewerbevereins 1839, S. 434.
Salzer, Fabrikation des Leimes in ihrem ganzen Umfange. Heilbronn 1842.
Dorboy, Ueber Leimfabrikation. Dingler's Journal Bd. 83, S. 284.
Schattenmann, Ueber Leimfabrikation. Dingler's Journal Bd. 96, S. 115.
Roper, Verbesserungen in der Leimfabrikation. Dingler's Journal Bd. 99, S. 159.
Dongall, Darstellung von Leim. Dingler's Journal Bd. 106, S. 159.
Swinborn, Ueber Leim. Dingler's Journal Bd. 109, S. 313.
Bellier, Leim aus thierischen Abfällen. Polyt. Centralblatt 1852, S. 1357.
Gräger, Untersuchung von Leimsorten. Polyt. Centralblatt 1852, S. 1471.
Faißt, Untersuchung von Leimsorten. Polyt. Centralblatt 1853, S. 1211.
Wieck, Ueber die im französischen Handel vorkommenden Leimsorten. Deutsche Gewerbezeitung 1855, S. 164.
Dumoulin, Flüssiger Leim. Compt. rend. T. 35, p. 444; Dingler's Journal Bd. 126, S. 122.
Fehling, Untersuchungen über flüssigen Leim und dessen Darstellung. Dingler's Journal Bd. 136, S. 149.
Hylten-Cavallius, Ueber das Verhalten des Leimes. Polyt. Centralblatt 1854.
Zach und Lipowsky, Bereitung von Gelatinefolien. Dingler's Journal Bd. 137, S. 156.
Dobell, Anwendung der Gelatinefolien. Dingler's Journal Bd. 137, S. 160.
Ueber Anwendung des flüssigen Leimes. Polyt. Centralblatt 1857, S. 77.
Rich, Darstellung von Leim aus Lederabschnitzeln. Polyt. Centralblatt 1856, S. 1279.
Stenhouse, Darstellung von Leim aus einigen Arten Leder. Polyt. Centralblatt 1858, S. 129.
Tucker, Verbesserungen in der Abdampfung und Trocknung des Leimes. Polyt. Centralblatt 1858, S. 66.

allement, Darstellung von elastischem und nicht faulendem Leim. Dingler's Journal Bd. 143, S. 380.

kayall, Ueber künstliches Elfenbein. Polyt. Centralblatt 1857, S. 765.

ubel, Darstellung des Leimes aus Leimleder. Centralblatt für deutsche Papierfabrikation 1858, S. 90.

uthay, Leimgewinnung ohne Sieden aus Hautabfällen. Dingler's Journal Bd. 150, S. 320.

chinz, Ueber das Trocknen des Leimes. Die Wärmemeßkunst. Stuttgart 1858, S. 440.

eidenbusch, Ueber die Ermittelung des Leimwerthes. Dingler's Journal Bd. 152, S. 204.

enning, Darstellung von Fischleim. Polyt. Centralblatt 1859, S. 1762.

ohart, Surrogate für Hausenblase. Technologiste 1859, S. 329.

uscher, Leim aus Stockfischhaut. Dingler's Journal Bd. 184, S. 531.

ullo, Cölner Leim. Deutsche Industriezeitung 1865, S. 218.

erwerthung der Lederabfälle auf Leim. Polyt. Notizblatt 1865, S. 78.

leck, Schnelltrocknung des Leimes. Dingler's Journal Bd. 201, S. 365.

Hagen, Die Leimfabrikation. Berlin 1871.

usstellungsbericht über Leimfabrikation. Deutsche Industriezeitung 1874, S. 952.

b. Knochenleim.

'Arcet, Gallerte aus Knochen zu ziehen. Jahrbuch des k. k. polyt. Instituts in Wien 1824, S. 193.

erselbe, Verschiedene Anwendung der Knochengallerte. Dingler's Journal Bd. 14, S. 255.

arbley, Knochenleim mittelst Dampf zu bereiten. Dingler's Journ. Bd. 10, S. 48.

erschiedene Methoden, Knochenleim zu bereiten. Jahrbuch des k. k. polyt. Instituts in Wien 1824, S. 190.

rmaden, Verbesserung in der Leimsiederei aus Knochen. Handelsztg. 1828, S. 473.

ersten, Zusammenstellung von D'Arcet's Untersuchungen über Knochengallerte. Erdmann's Journal Bd. 13, S. 64.

olofret und Bosse, Ueber Knochenleim. Brevets d'invent T. 24, p. 35.

grand, Apparate, um Knochenleim mit Dampf zu bereiten. Brevets d'invent. T. 31, p. 141.

entele, Ueber Knochenleimgewinnung bei der Phosphorfabrikation. Dingler's Journal Bd. 144, S. 190.

leck, Knochenleimgewinnung bei der Phosphorfabrikation. Verbessertes Verfahren der Phosphorfabrikation. Leipzig 1855, S. 56.

erland, Knochenleim mittelst schwefliger Säure. Newton's London Journal Vol. 112, p. 212.

arr's Desintegrator, Zerkleinerung der Knochen. Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie 1867, S. 201.

erne, Amerikanische Leimfabrikation. Industrieblätter 1876, S. 377.

Simeoni u. Comp., Darstellung von Gelatine. Dingler's Journal Bd. 184, S. 459.

enze, Darstellung von Gelatine. Dingler's Journal Bd. 207, S. 506.

aisch, Leim und Glycerin. Dingler's Journal Bd. 202, S. 276.

eidenbusch, Ermittelung des Werthes des Leimes. Dingler's Journal Bd. 157, S. 204.

powitz, Werthbestimmung der Leimsorten. Neue chem. techn. Untersuchungen. Berlin 1861, S. 37.

IV. Blutlaugensalzfabrikation.

a. Aus thierischen Abfällen.

Gautier, Neues Verfahren blausaures Kali zu bereiten. Dingler's Journal Bd. 23, S. 542.
Desfosses, Fabrikation von Blutlaugensalz. Annales de chim. T. 37, p. 158.
Gentele, Ueber Blutlaugensalzfabrikation. Dingler's Journal Bd. 61, S. 289. Dingler's Journal Bd. 71, S. 352.
Stephens, Ueber Blutlaugensalzgewinnung. Dingler's Journal Bd. 71, S. 226.
Swindell's, Blausaures Kali. Dingler's Journal Bd. 78, S. 160.
Praisser, Blutlaugensalzfabrikation in Schottland. Dingler's Journal Bd. 80, S. 398.
Delaunay, Ueber Blutlaugensalz. Repert. of patent invent. Vol. 17, p. 219.
Jacquemins, Darstellung von blausaurem Kali. Dingler's Journal Bd. 88, S. 226.
Gentele, Ueber Blutlaugensalzfabrikation. Dingler's Journal Bd. 94, S. 197.
Laming, Gewinnung von Blutlaugensalz. Dingler's Journal Bd. 102, S. 157.
Fleck, Die Blutlaugensalzfabrikation, betrachtet vom technisch-chemischen Standpunkte. Polyt. Centralblatt 1852, S. 252 und 321.
Ueber Blutlaugensalzfabrikation. London Journal 1852.
Reindel, Darstellung von Ferrocyankalium. Polyt. Centralblatt 1855, S. 699.
Bramwell, Verwendung von schwefelsaurem Kali, statt Pottasche, zur Blutlaugensalzfabrikation. Dingler's Journal Bd. 135, S. 453.
Brunnquell, Verbessertes Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation. Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiß in Preußen 1856, S. 30; Dingler's Journal Bd. 140, S. 374 und 452.
Habich, Bemerkungen über Brunnquell's Methode. Dingler's Journal Bd. 140, S. 371.
Karmrodt, Untersuchungen und Erfahrungen über Blutlaugensalzfabrikation. Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiß in Preußen 1857, S. 153.
Nöllner, Ueber Blutlaugensalzfabrikation. Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 107, S. 8.
Hoffmann, Ueber Blutlaugensalz. Chemisches Centralblatt 1858, S. 934.
Gräger, Blutlaugensalzfabrikation. Polyt. Centralhalle 1858, S. 25, 33, 49.
Emil Meyer, Theorie der Blutlaugensalzbereitung. Dingler's Journal Bd. 189, S. 327.
Payen, Bourlier und Pluvinet, Apparat zur Verkohlung thierischer Substanzen. Brevets d'invent. T. 14, p. 88.
Neumann, Ofen zur Darstellung von blausaurem Kali. Repert. of patent invent. Vol. 8, p. 283.
Young, Apparat zur Darstellung von blausaurem Kali. Dingler's Journal Bd. 91, S. 378.
Watson, Apparat zur Blutlaugensalzgewinnung. Dingler's Journal Bd. 131, S. 48.

b. Blutlaugensalzgewinnung ohne Anwendung thierischer Abfälle.

Zinken, Erzeugung des Blutlaugensalzes in Hohöfen. Poggendorff's Annalen Bd. 55, S. 89.
Newton, Cyankalium und Blutlaugensalz aus dem Stickstoff der Atmosphäre. London Journal 1845, p. 380; Dingler's Journal Bd. 95, S. 293.

aming, Blutlaugensalz durch Behandlung der Schmelzen mit Ammoniak. Dingler's Journal Bd. 102, S. 157.

rammell, Apparate und Oefen zur Blutlaugensalzfabrikation aus atmosphärischer Luft. Dingler's Journal Bd. 104, S. 446.

ossoz und Bobierre, Darstellung von Blutlaugensalz aus der Atmosphäre. Dingler's Journal Bd. 107, S. 444.

iefen, Erzeugung von Cyan aus dem Stickstoff der Luft. Dingler's Journal Bd. 121, S. 286.

rmengaud, Blutlaugensalzfabrikation aus dem Stickstoff der Atmosphäre. Dingler's Journal Bd. 129, S. 111.

anglois, Cyanbildung aus atmosphärischem Stickstoff. Annales de Chimie et de Physik 1858, p. 326.

- Gelis, Blutlaugensalzbereitung aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. A. W. Hofmann's Reports by the Juries Cl. II, Sect. A. 1863, p. 62.

leck, Fabrikation von Blutlaugensalz aus schwefelsaurem Ammoniak. Polyt. Centralblatt 1863, S. 718.

autier-Bouchard, Blutlaugensalzgewinnung aus Laming'scher Masse der Gasfabriken. Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie 1864, S. 255.

L. Spence, Blutlaugensalz aus Laming'scher Masse. Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 1871, S. 685.

mil Meyer, Amtlicher Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873, Braunschweig 1874.

V. Rothes Blutlaugensalz.

Smee, Ueber Eisencyanidkalium. Philosophical magazin Vol. 17, p. 193.

immermann, Darstellung des rothen Blutlaugensalzes. Dingler's Journal Bd. 127, S. 211.

ossoz, Darstellung von rothem Blutlaugensalz. Dingler's Journal Bd. 134, S. 78.

Schönbein, Darstellung aus gelbem Blutlaugensalz und Wismuthhyperoxyd. Polyt. Centralblatt 1857, S. 1386.

Derselbe, Darstellung aus gelbem Blutlaugensalz und Bleihyperoxyd. Dingler's Journal Bd. 151, S. 430.

eichardt, Darstellung von rothem Blutlaugensalz. Chemisches Centralblatt 1869, S. 961.

hien, Darstellung von Ferridcyankalium. Chemisches Centralblatt 1872, S. 633.

VI. Cyankalium.

iebig, Darstellung des Cyankaliums. Annalen der Chemie Bd. 91, S. 285.

lemm, Darstellung von Cyankalium. Dingler's Journal Bd. 106, S. 33.

agner, Wohlfeile Bereitung des Cyankaliums zu technischen Zwecken. Dingler's Journal Bd. 124, S. 446.

ittstein, Erfahrungen über die Cyankaliumgewinnung nach Liebig's Methode. Dingler's Journal Bd. 102, S. 157.

ordos und Gélis, Untersuchungen über Cyankaliumbereitung. Journal de pharmacie T. 33, p. 106.

rafft, Darstellung von reinem Cyankalium. Dingler's Journal Bd. 182, S. 255.

VII. Werthbestimmungen der Cyanalkalien.

Fordos und Gélis, Werthbestimmung des Cyankaliums. Dingler's J
Bd. 129, S. 46.
de Haën, Maßanalytische Bestimmungen des Ferrocyans und Ferridcyans.
der Chemie Bd. 90, S. 160.
Leusser, Maßanalytische Bestimmungen des Ferridcyans. Annalen der
Bd. 91, S. 340.

VIII. Berliner Blau.

Fabrikation des Berliner Blaues in China, Annales de l'industr. T. 14,
Hollunder, Bemerkungen über Berliner Blaufabrikation. Dingler's J
Bd. 24, S. 180.
Wach, Einwirkung des Berliner Blaues auf Stärke. Schweigger's Ja
Bd. 21, S. 444.
Robiquet, Ueber Berliner Blaudarstellung. Dingler's Journal Bd. 36, S.
Gay Lussac, Ueber das Berliner Blau. Annales de chimie T. 46, p. 73.
Liebig, Ueber Berliner Blau. Erdmann's Journal Bd. 13, S. 167.
Berzelius, Ueber Berliner Blau. Poggendorff's Annalen Bd. 25, S. 38
Altword, Berliner Blau-Fabrikation. Dingler's Journal Bd. 60, S. 209.
Gentele, " " " " Bd. 61, S. 452.
Spence, " " " " Bd. 67, S. 206.
Stephens, " " " " Bd. 71, S. 228.
Thompson, " " " " Bd. 73, S. 281.
Jacquemins, " " Annales de chimie T. 7, p. 295.
Pelouse, Neue Art Berliner Blau. Poggendorff's Annalen Bd. 48, S. 2
Williams, Ueber einige Cyanverbindungen des Eisens. Annalen der C
Bd. 57, S. 225.
Warington, Ueber Turnbull's Blau. Dingler's Journal Bd. 111, S. 211.
Reade, Ueber auflösliches Berliner Blau. Dingler's Journal Bd. 122, S.
Stein, Ueber Reade's Verfahren. Supplem. zu Prechtl's Encyclopädie I, S.
Gräger, Ueber dasselbe Verfahren. Polyt. Notizblatt 1858, S. 184.
Habich, Ueber Berliner Blaufabrikation. Dingler's Journal Bd. 138, S. 2
Krafft, Berliner Blau aus Gaskalk. Brévet's d'invention T. 17, p. 159.
Tschelnitz, Farbenchemie. Wien 1857.
E. Hecre, Darstellung von Neublau. Polyt. Centralblatt 1862, S. 1008.
E. Brücke, Bereitung von löslichem Berliner Blau. Dingler's Journal Bd.
S. 157.
Valentin, Darstellung von Berliner Blau aus Laming'scher Masse. Bericht
deutschen chemischen Gesellschaft 1876, S. 648.

IX. Ammoniakverbindungen.

Fabrikmäßige Bereitung des Salmiaks in England. Dingler's J
Bd. 11, S. 329.
Die Salmiakfabrik zu Hall in Tyrol. Jahrbuch der praktischen Chemie
S. 61.

hler, Ueber Salmiakfabrikation. Bayerisches Kunst- und Gewerbeblatt 1826, S. 261.
remel, Allgemein anwendbare Bereitung der Ammoniaksalze. Dingler's Journal Bd. 14, S. 326.
parat zur Bereitung des kohlensauren Ammoniaks. Dingler's Journal Bd. 16, S. 87.
emens, Fabrikation ammoniakalischer Producte. Erdmann's Journal Bd. 5, S. 409.
:eßler, Kohlensaures Ammoniak aus Hirschhornsalz. Schweigger's Jahrbuch Bd. 4, S. 367.
idglay und Kian, Salmiakbereitung. Dingler's Journal Bd. 59, S. 357.
atson, Ammoniakflüssigkeit und Salze darzustellen. Dingler's Journal Bd. 74, S. 430; Bd. 94, S. 35.
aterton, Salmiakfabrikation. Dingler's Journal Bd. 80, S. 385.
Bünau, Salmiakfabrikation in Rußdorf. Sächsisches Gewerbeblatt 1842, S. 100.
hilipp, Salmiakfabrikation. London Journal T. 22, p. 314.
ard, Ueber Salmiakfabrikation. London Journal T. 43, p. 95.
ming, Bereitung von kohlensaurem Ammoniak. Dingler's Journal Bd. 93, S. 60.
ung, Ammoniaksalze aus Guano. Dingler's Journal Bd. 89, S. 448.
idglay und Kian, Gewinnung von Ammoniaksalzen aus dem Theerwasser der Gasfabriken. London Journal T. 18, p. 211.
wton, Zur Bereitung von Ammoniak. London Journal T. 22, p. 211.
rner, Ammoniaksalze aus Guano. Dingler's Journal Bd. 98, S. 164.
ane und Jullion, Darstellung von Ammoniak und Ammoniaksalzen aus den Elementen. Repert. of Patent invent. Vol. 12, p. 172.
hr, Darstellung von Salmiakgeist. Dingler's Journal Bd. 122, S. 365.
tri, Schwefelsaures Ammoniak aus Fischabfällen. Dingler's Journal Bd. 129, S. 159.
ntele, Salmiak als Nebenproduct bei der Phosphorfabrikation. Dingler's Journal Bd. 144, S. 193.
ter Spence, Ammoniak aus Theerwasser. Repert. of patent invent. Juli 1851.
hlmann, Salmiak aus Verbrennungsgasen der Steinkohlen. Polytechn. Centralblatt 1857, S. 393.
igner, Ammoniaksalze aus den Steinkohlengasen. Jahresbericht der chemischen Technologie 1856 und 1857.
enzi, Ammoniaksalze aus den Coaksofengasen. Genie industr. 1856, p. 139.
illing, Ammoniaksalze aus Leuchtgas. Dingler's Journal Bd. 148, S. 60.
ming, Ammoniaksalze aus Leuchtgas. Repert. of patent invent. p. 325.
ydon und Marriot, Ammoniaksalze aus Leuchtgas. Repert. of patent invent. 1857, p. 469.
lvert, Sublimation des Salmiaks. Dingler's Journal Bd. 164, S. 121.
ll, Fabrikation von kohlensaurem Ammoniak. Dingler's Journal Bd. 180, S. 384.
nge, Destillation des Steinkohlentheers. Braunschweig 1867.
ois, Salmiak aus den Abfällen der Knochengase. Polytechn. Centralblatt 1873, S. 907.
ering, Darstellung reinen Salmiakgeistes. Polytechn. Centralblatt 1871, S. 1456.
:moniaksodafabrikation, Wagner's Jahresbericht der chemischen Technologie 1876, S. 331 u. f.; 1877, S. 284. Dingler's Journal Bd. 223, S. 82.
rlach, Solvay's Destillirapparat zur Concentration von Gaswasser. Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure Bd. 21, S. 15.



Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Handbuch
der
chemischen Technologi

In Verbindung
mit
mehreren Gelehrten und Technikern bearbeite
und herausgegeben
von
Dr. P. A. Bolley und Dr. K. Birnbaum.

Nach dem Tode der Herausgeber fortgesetzt
von
Dr. C. Engler,
Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit zahlreichen Holzstichen.

Neue Folge, Fünfte Lieferung:

Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammonial

Von
Dr. Georg Lunge,
Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1888.

Die Industrie

des

teinkohlentheers

und

Ammoniaks.

Von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 195 eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1888.

Die Industrie

des

einkohlentheers

und

Ammoniaks.

Von

Dr. Georg Lunge,

Professor der technischen Chemie am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Dritte vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 195 eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1888.

Werke gehabt, ausnahmslos Praktiker, und darunter die Leiter der größten Werke von Deutschland, England und Holland. Indem ich ihnen allen auch auf diesem Wege meinen Dank ausspreche, muß ich doch als besonders werthvoll die Mittheilungen der Herren S. B. Boulton (von Burt, Boulton & Haywood, Victoria Docks, London), Dr. Grüneberg (Köln), Dr. Krämer (Berlin), Binckh und Dr. Wanstrat (Amsterdam) und Wilton (Gas Light and Coke Company, London) hervorheben.

Unter diesen Umständen konnte ich nicht anders, als mein Werk einer vollständigen Umarbeitung zu unterziehen, in welcher nur ein kleiner Theil der früheren Ausgabe ganz unverändert wiederholt ist. Abgesehen von einer Anzahl neuer Capitel und großer Zusätze zu den übrigen, finden sich fast auf jeder Seite größere oder kleinere Berichtigungen und Verbesserungen. Der Umfang des Buches hat sich verdoppelt; trotz engeren Satzes zählt dasselbe jetzt 657 Seiten Text und 195 Figuren. Sein ganzer Rahmen hat sich erweitert; es handelt nicht mehr allein von der „Steinkohlentheer-Destillation“ und „Ammoniakwasser-Verarbeitung“, welche noch im Jahre 1881 so gut wie ganz als Anhängsel zur Leuchtgas-Darstellung betrachtet werden konnten, sondern es umfaßt nunmehr die gesammte Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks, und mußte dies auch durch Veränderung des Titels ausgedrückt werden.

Auch jetzt wurde es noch vorgezogen, diese beiden Producte in einem gemeinschaftlichen Werke zu behandeln, da die Gewinnung der Ausgangsmaterialien fast durchgängig gleichzeitig erfolgt und auch ihre weitere Verarbeitung häufig in denselben Fabriken betrieben wird.

Was während des Druckes (bis Ende 1887) über den vorliegenden Gegenstand in Fachzeitschriften, Patentschriften u. dgl. veröffentlicht oder dem Verfasser auf anderen Wegen bekannt geworden ist, findet sich in den „Nachträgen“ am Schlusse zusammengestellt.

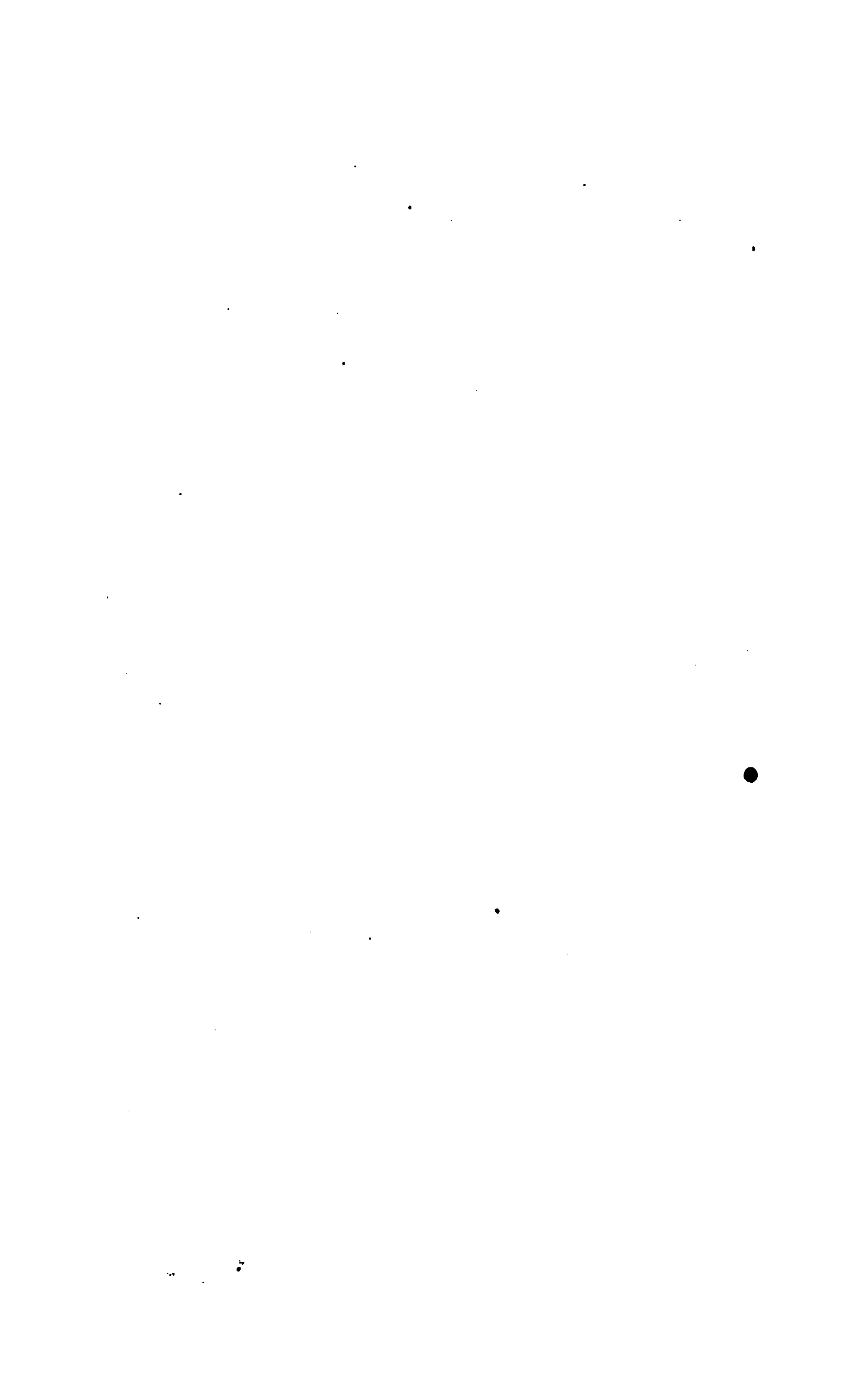
Möge das Buch in dieser neuen Gestalt zu den Freunden, welche sich seine Vorgänger erworben haben, noch recht zahlreiche neue gesellen, und vor Allem sich dem Praktiker als brauchbarer und zuverlässiger Rathgeber erweisen!

Zürich, im April 1888.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniß.

Nachträge.



Erstes Capitel.

Einleitung.

Der Proceß der trockenen Destillation, das heißt, der Erhitzung organischer Körper bei Luftabschluß bis zu ihrer Zersetzung, wird in der Industrie zu mehrfachen Zwecken vorgenommen. Das Hauptproduct, auf welches man hinarbeitet, kann entweder der feste Rückstand der Destillation sein, oder die sich entwickelnden permanenten Gase, oder aber das condensirbare Destillat. Das letztere theilt sich fast immer in zwei Schichten, indem das in der ursprünglichen Substanz vorhandene oder bei der trockenen Destillation aus ihr gebildete Wasser einen Theil des Destillates auflöst, während die in Wasser unlöslichen condensirten Producte sich hiervon in Form eines mehr oder weniger dicken, meist dunkelgefärbten Oels abtrennen, das in bestimmten Fällen leichter, in anderen schwerer als das wässerige Destillat ist, und im Allgemeinen als Theer (goudron, tar) bezeichnet wird.

Die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien macht sich qualitativ weit mehr in den condensirten Producten geltend, als in dem festen Rückstande oder den permanenten Gasen. Der feste Rückstand ist chemisch im Wesentlichen stets Kohlenstoff, wenigstens nach der bisher noch gewöhnlichen Annahme. Die Verschiedenheit zwischen Holzkohle, Steinkohlenkoks, Knochenkohle u. s. f. würde hiernach hauptsächlich darauf beruhen, daß mit dem als Rest der organischen Substanz übrig gebliebenen Kohlenstoff je nach der Art des Materials verschiedene Arten und Gewichtsmengen von Mineralsubstanzen innig gemengt sind. Daneben spielt natürlich auch der Umstand eine Rolle, daß die trockene Destillation in der Technik bei sehr verschiedenen Temperaturen vollzogen, und dadurch auch die physikalische Natur der zurückbleibenden Kohle modificirt wird; vermuthlich ist dies mindestens ebenso wichtig, als die Verschiedenheit der Ausgangsmaterialien. Uebrigens ist es sehr möglich, daß die Molecüle des Kohlenstoffs in der Holzkohle, den Koks u. s. w. nicht aus derselben Anzahl von Atomen bestehen. Endlich ist es sicher, daß in diesen Körpern neben dem freien Kohlenstoff auch noch Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, Sauerstoff und selbst Stickstoff vorkommen, deren Isolirung oder selbst Erkennung bis jetzt noch nicht geglückt ist. Immerhin muß man sagen, daß der verbrennliche Theil aller kohligen Rückstände, soweit es die chemischen Hülfsmittel bis jetzt zu unterscheiden vermögen, keine großen Verschiedenheiten darbietet.

Aehnlich verhält es sich mit den **permanenten** und nicht im Condensationswasser aufgelöst bleibenden **Gasen**, welche bei der trockenen Destillation entstehen. Man findet von den wichtigeren stets vor: Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff, Wasserstoff, die ersten Glieder der Methan- (Paraffin-) Reihe und der wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Acetylen). Doch fehlt schon der Schwefelwasserstoff beim Holz, während er bei der Steinkohle und den thierischen Materialien regelmäßig auftritt. Die Gewinnung dieser permanenten Gase für Beleuchtungszwecke ist der Gegenstand einer zwar verhältnißmäßig noch sehr jungen, aber doch schon enorm umfangreichen und wichtigen Industrie, in welcher jetzt mehr als je alle übrigen Ausgangsmaterialien gegenüber den Steinkohlen (Gaskohlen) nur von verschwindend geringer Bedeutung sind.

Sehr groß sind schon die Verschiedenheiten in den **wässerigen Destillaten** je nach der Natur des Rohmateriales. Beim Holze, dessen Stickstoffgehalt sehr gering ist, sind diese Producte saurer Natur, indem in ihnen Essigsäure vorwiegt, neben welcher Methylalkohol (Holzgeist) und Aceton die größte Rolle spielen. Die fossilen Veränderungsproducte der Pflanzenwelt verhalten sich in dieser Beziehung dem Holze noch ähnlich, wenn sie aus jüngeren Formationen oder aus der Jetztzeit stammen, wie Torf und Braunkohle. Man giebt sogar öfters die saure Reaction des Destillates als Unterscheidungszeichen für die Braunkohle gegenüber der Steinkohle an. Sämmtlicher Methylalkohol und weitaus die meiste Essigsäure des Handels werden auf diesem Wege gewonnen. Die Steinkohlen ihrerseits, welche stets einen gewissen Gehalt an Stickstoff haben, liefern unter allen Umständen ein wässeriges Destillat, dessen Reaction durch Ammoniak und in minderem Grade durch flüchtige organische Basen stark alkalisch ist. Weitaus der größte Theil alles Ammoniaks und seiner Salze, welche industriell erzeugt werden, stammt aus dieser Quelle, nämlich dem Ammoniakwasser der Gasfabriken, welches freilich nicht allein durch bloße Condensation vermittelst Abkühlung, sondern daneben auch noch durch directes Auswaschen der Ammoniaksalze aus dem Gase im Scrubber erhalten wird.

Eine ähnliche Verschiedenheit zeigt sich in den öligen Destillaten, den **Theeren**. Im Allgemeinen können wir sagen, daß der Theer aus Torf, Braunkohlen und bituminösen Schiefern **hauptsächlich** aus Kohlenwasserstoffen der „fetten" Serie, der Holztheer aus Phenolen und Derivaten derselben, der Steinkohlentheer aus „aromatischen" Kohlenwasserstoffen besteht. Neben diesen Hauptbestandtheilen kommt aber stets eine große Menge von anderen Körpern vor, und die Verhältnisse werden noch viel complicirter dadurch, daß die einzelnen Körper durch die Wirkung der Hitze theils in andere Körper derselben Serie, theils in Verbindungen aus ganz anderen Serien übergehen, und in Folge davon der Theer aus demselben Materiale sehr verschieden ausfällt, je nach der Temperatur, bei welcher die trockene Destillation stattgefunden hat, ja sogar nach der Gestalt des Destillationsgefäßes, welches den entwickelten Dämpfen mehr oder weniger lange Zeit zur Berührung der heißen Gefäßwände gestattet. Daher stellen die Theere äußerst complexe Gemenge dar, deren Entwirrung selbst im besten Falle (beim Steinkohlentheer) noch lange nicht vollständig, und in den übrigen Fällen noch viel weniger gelungen ist, in Folge der außerordentlich großen Schwierigkeiten,

elche mit diesem Studium verknüpft sind. Säuren (Phenole) und Basen kann an wenigstens durch Gruppen-Reactionen herausnehmen; aber die große Masse r indifferenten Kohlenwasserstoffe läßt sich nur durch fractionirte Destillation, i wenigen Fällen durch Krystallisation oder durch die Bildung von Sulfo- uren u. s. w. von einander trennen, von welchen Operationen vor Allem die ste oft, namentlich bei hohen Siedpunkten, zur Trennung der einzelnen Körper rchaus unzulänglich ist, um so mehr, als bei der Temperatur des Siedepunktes ufig schon Zersetzungen eintreten.

Der Braunkohlentheer, sowie auch der Theer aus Torf und aus bitu- inösen Schiefern (früher auch der aus dem Boghead-Mineral von Torbane-Hill Schottland) wird um seiner selbst willen als Hauptproduct erzeugt, und bildet e Basis der westeuropäischen Mineralöl- und Paraffinindustrie, welche selbst genüber der übermächtigen Concurrenz des amerikanischen und russischen Petro- ums, des Ozokerites und anderer in der Natur schon fertig gebildeter Producte re Lebensfähigkeit behauptet hat. Die übrigen Producte der trockenen Destilla- on solcher jüngeren Fossilien haben entweder sehr geringen oder gar keinen erth, ausgenommen bei einigen sehr dichten, steinkohlenähnlichen Braunkohlen, lche z. B. gute Kokes und gutes Leuchtgas, dafür aber gerade keine Beleuchtungs- liefern. Dagegen wird der Steinkohlentheer bis jetzt nirgends absichtlich s Hauptproduct dargestellt, welchem die übrigen Producte untergeordnet wären; ist vielmehr ein zufälliges, aber der Natur der Sache nach unvermeidliches ebenproduct der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen, ganz genau wie die Ammo- akwasser. Es ist eben durchaus nothwendig, diese beiden Körper zu condensiren, n das Leuchtgas zu reinigen; aber während die bei dem Processe rückständig ibenden Kokes stets ein Nebenproduct von erheblichem Werthe waren, welches f den Gestehungspreis des Leuchtgases wesentlichen Einfluß übte, sah man viele hre lang den Theer und das Ammoniakwasser als sehr lästige Abfälle an, lche nicht nur nichts einbrachten, sondern deren Beseitigung sogar oft mit er- blichen Unannehmlichkeiten und Kosten verbunden war. Nachdem jedoch seit tem Vierteljahrhundert der Steinkohlentheer und das Ammoniakwasser die Aus- ngspunkte einer Anzahl von chemischen Industrien der enormsten Bedeutung worden sind, sind sie zu Factoren geworden, welche die Rentabilität der Gas- briken sehr entschieden beeinflussen, und man kann die Betrachtung nicht ab- eisen, daß Umstände eintreten könnten, unter welchen jene beiden Producte das auptziel der trockenen Destillation der Kohlen wären, und das Leuchtgas nur s Nebenproduct erschiene. Historisch interessant ist es, daß das erste überhaupt England ertheilte Patent, welches eine trockene Destillation von Kohlen be- plägt, dasjenige von John Joachim Becher und Henry Serle, datirt vom 9. August 1681, gar nicht von der Bereitung von Leuchtgas, sondern nur von rjenigen von „Pech und Theer aus Steinkohle“ handelt: „A new way of akeing pitch, and tarre out of pit coale, never before found out or sed by any other.“

Wir werden später sehen, daß in den letzten Jahren die Erzeugung von heer und Ammoniak als Hauptproducten der trockenen Destillation zum Gegen- tande von vielen Versuchen gemacht worden ist.

Das Verhältniß, in welchem die Nebenproducte der Gasfabrikation zu der Einnahme der Gasfabriken beitragen, ist sehr erheblichen Schwankungen unterlegen gewesen. Im Großen und Ganzen war seit der Entdeckung der künstlichen organischen Farbstoffe auf der einen Seite, und der außerordentlichen Ausdehnung der, große Mengen von schwefelsaurem Ammoniak als Dünger verlangenden Rübenzuckerindustrie auf der anderen Seite, der Werth des Theers und Ammoniaks stetig gestiegen und hatte die Nachfrage nach diesen beiden Materialien ungemein erhöht. Vor einigen Jahren brachte nach einem Geschäftsberichte der South Metropolitan Gas Company in London der Verkauf des Theers und schwefelsauren Ammoniaks einen Gewinn von 9 sh. $5^1/_2$ d. (beinahe 10 Mark) pro Tonne der destillirten Kohle ein. Da der Preis der Kohle 11 sh. 9 d. (nicht ganz 12 Mark) pro Tonne betrug, so belief sich der Werth der Nebenproducte von der Gasfabrikation auf 82 Proc. von demjenigen der verwendeten Kohle.

Aus zuverlässigen Privatquellen kann ich folgende für jene Zeit gültige Preisangaben machen:

Steinkohlentheer im Jahre 1883 in der Gasfabrik 55 sh., in der Theerdestillation 61 bis 63 sh. pro Tonne (1016 kg).

Derselbe im Jahre 1884 in der Gasfabrik 35 sh.

Pech 33 bis 35 sh. pro Tonne.

Benzol 50 bis 90 Proc. 3 sh. bis 3 sh. 1 d. mit Faß.

Rohe Carbolsäure 1 sh. 8 d. bis 1 sh. 9 d. pro Gallone.

Umdestillirtes Leichtöl von 0,967 spec. Gew. 7 d. pro Gallone.

Rohnaphta (50 Proc. bei 170° abgebend) 1 sh. 4 d. pro Gallone.

Flüssiges Schweröl $2^1/_4$ bis $3^1/_4$ d. pro Gallone unverpackt.

Schwefelsaures Ammoniak, gutes graues von 24 Proc. 14 Pfd. St. 10 sh. in Säcken (war einige Jahre vorher auf 20 Pfd. St. gewesen).

Im Jahre 1884 war sogar der Preis von 90 procentigem Benzol eine Zeit lang auf der schwindelhaften Höhe von 14 sh. pro Gallone (= 4,54 Liter).

Dagegen war im Jahre 1885 der Preis des Steinkohlentheers auf 12 sh., 1886 (in England) auf 7 sh. pro Tonne herabgesunken, und Benzol von 90 Proc. galt 1 sh. 8 d. die Gallone; auch ist kaum ein Zeichen eines neuen Aufschwunges vorhanden. In Deutschland galt im Mai 1886 Koksofentheer (Zechentheer) 23 Mark die Tonne.

Die Ursache dieser plötzlichen und gewaltigen Entwerthung des Theers (über die analogen Erscheinungen beim Ammoniak werden wir im 12. Capitel handeln) ist nicht ganz klar. Allerdings mußte der große Abschlag im Preise der Anilinfarben und des Alizarins, welcher um dieselbe Zeit eintrat, und welcher zweifelsohne von Ueberproduction herrührt, auch den Werth des Theers beeinflussen; aber hieraus läßt sich nicht ein so auffallender Grad von Entwerthung ableiten. Man hat auch viel Gewicht darauf gelegt, daß in den letzten Jahren die hartnäckigsten Anstrengungen gemacht worden sind, Theer und Ammoniak als Nebenproduct von Koksöfen, Hohöfen, Gasgeneratoren u. s. w. zu gewinnen. Aber die Menge Theer von einer dem Gastheer ähnlichen Be-

schaffenheit, welche bis zu jener Periode in England thatsächlich auf den Markt gekommen ist, kann nur ein sehr kleiner Bruchtheil des aus den Gasfabriken kommenden Theeres gewesen sein. Wie wir später sehen werden, können der Hohofentheer und der Theer aus Jameson-Oefen mit dem Gastheer nicht in Concurrenz treten, und Gasgenerator-Theer ist bis zur Zeit überhaupt noch kaum in den Handel gekommen.

Man muß vermuthen, daß die fortwährend sich steigernde Erzeugung von Leuchtgas, und folglich an Gastheer, zu einer die gegenwärtige Nachfrage übersteigenden Production des letzteren Artikels geführt hat, in welchem Falle schon der verhältnißmäßig geringe Zuwachs der Erzeugung von Steinkohlentheer aus Koksöfen einen sehr ernstlichen Einfluß auf den Preis des Theers haben mußte. Es ist ein bekanntes nationalökonomisches Gesetz, daß, wenn das Angebot einer gewissen Waare die Nachfrage beständig, wenn auch nur in geringem Maße, übertrifft, ihr Preis weit mehr als im Verhältniß zu dem Ueberschusse des Angebots sinkt, und das Gegentheil tritt ein, wenn die Nachfrage das Angebot übersteigt. Aber während in den meisten anderen Fällen die Wirkung dieses Gesetzes bis zu einem gewissen Grade durch die Anhäufung großer Vorräthe sowohl an Rohmaterial als auch an Fabrikaten, und durch Schwankungen in der Erzeugung beider, wieder aufgehoben wird, so verhält es sich ganz anders im vorliegenden Falle. Der Gastheer muß ganz ohne Rücksicht auf die Nachfrage erzeugt werden, denn man kann ihn in der Gasfabrikation nicht umgehen; andererseits ist es auch praktisch undurchführbar, ihn längere Zeit in großen Mengen anzuhäufen. Daher muß ein verhältnißmäßig unbedeutender Ueberschuß des Angebots, welcher nicht auf den bei den meisten anderen Rohmaterialien üblichen Wegen zurückgehalten werden kann, bald eine unerträgliche Ueberfüllung des Marktes herbeiführen und den Preis schnell hinunterbringen.

Merkwürdiger Weise war vor Kurzem die ganz entgegengesetzte Besorgniß allgemein geworden. Die anscheinend enormen Fortschritte, welche die elektrische Beleuchtung gemacht hatte, hatten zu der Erwartung geführt, daß die Fabrikation von Leuchtgas und mit ihr die Zufuhr von Steinkohlentheer stark verringert werden würden. Daß dieser Fall nicht eingetreten ist, brauchen wir nach dem eben Gesagten nicht näher zu erweisen. Ob die Einführung des Wassergas-Glühlichtes, in Europa sich aus dem gegenwärtigen schwachen, aber vielversprechenden, Anfängen verallgemeinern wird, kann erst die Zukunft lehren; übrigens würde man auch dabei auf Theergewinnung nicht zu verzichten brauchen.

Unzweifelhaft ist die Krisis in dem Theergeschäft durch die Speculation verschärft worden. Vor einigen Jahren war der Preis des Theers, des Benzols und des Anthracens dadurch auf eine unvernünftige Höhe getrieben worden, daß die Zufuhr von Benzol und Anthracen künstlich abgesperrt und enorme Mengen dieser Producte auf Lager gelegt worden. Als diese Combination zusammenbrach, war wie gewöhnlich die Reaction um so stärker.

Zum Glück giebt es zwei Richtungen, nach denen hin die Verwendung des Steinkohlentheers bis zu dem Grade vermehrt werden kann, daß schließlich wieder ein gesunder Preisstand erreicht werden muß. Die eine, allerdings etwas

problematische, ist die Verwendung des Theers, oder vielmehr einiger seiner Bestandtheile, zur Verstärkung der Leuchtkraft des Gases, statt der Cannelkohle. Der andere, unmittelbarere und gewissere Weg, sich des Ueberflusses an Theer zu entledigen, ist der, ihn zur Heizung der Retorten zu benutzen. Der Werth des Theers als Brennmaterial ist bei richtigem Verfahren (und wir werden im 4. Capitel sehen, daß diese Aufgabe jetzt vollständig gelöst ist) viel höher als der des Koks, und selbst wenn er nicht, wie behauptet worden ist, zweimal so viel Heizkraft wie das gleiche Gewicht Koks hätte, so kann man ihn doch jedenfalls heutzutage mit großem Vortheile verbrennen, wo in England der Verkaufspreis des Theers 7 sh. und der des Koks 8 sh. die Tonne ist.

Wir wollen nun den umgekehrten Fall in Betracht ziehen, nämlich den, daß die Nachfrage nach dem bislang fast ausschließlich aus Steinkohlentheer erhältlichen Producte, also thatsächlich fast allen „aromatischen" Verbindungen, sich sehr stark steigern sollte, bis zu dem Grade, daß die Zufuhr an Theer aus den Gasfabriken jene Nachfrage nicht decken könnte und daß mithin der Werth des Steinkohlentheers sehr steigen würde. Wenn eine solche Sachlage je wieder einträte, so könnte sie nicht von langer Dauer sein. Weit mehr Kohle als für Gasfabrikation wird zur Fabrikation von Koks für hüttenmännische Zwecke destillirt, und die Aufgabe hierbei, Theer und Ammoniak als Nebenproducte zu gewinnen, ohne den Werth des Koks zu verringern, ist nun als genügend gelöst anzusehen. Wir haben freilich vorhin angeführt, daß bis zu diesem Augenblicke die in England erzeugte Menge von Koksofentheer noch keine erhebliche ist, aber dies kommt zum Theil daher, daß dort die Mehrzahl der Koksfabrikanten sich nicht dazu hat entschließen können, die Kosten zu einer Umänderung der Fabrikationseinrichtungen zu tragen; zum Theil auch daher, daß in England eine Anzahl von verfehlten Versuchen gemacht worden war, was viele Andere davon abgeschreckt haben wird, Geldausgaben zu machen, bis es ganz klar wäre, welches Verfahren das richtige sei. Anders ist es auf dem Festlande, und merkwürdiger Weise ist es nicht Frankreich, wo doch der erste Erfolg in der Verwerthung des Theers und Ammoniaks im Koksofenbetriebe erreicht worden war, sondern Deutschland, welches in diesem Felde den Vortritt genommen hat. Binnen sehr kurzer Zeit, thatsächlich erst seit 1882 (nach Veröffentlichung der früheren Ausgabe dieses Werkes) ist in Westfalen und in anderen Theilen Deutschlands eine sehr ansehnliche Zahl von Koksöfen mit Einrichtung zur Verwerthung der Nebenproducte entstanden, und man kann kaum bezweifeln, daß binnen Kurzem so gut wie aller in Deutschland fabricirter Koks (etwa ein Drittel von der in Großbritannien fabricirten Menge) auf diesem Wege dargestellt werden würde, wenn nicht die abnorm niedrigen Preise des Theers und Ammoniaks diese Umwandlung nothwendiger Weise zurückhielten.

Zu gleicher Zeit, das heißt von 1882 ab, sind ernstliche Versuche zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus solchen Hohöfen, welche mit Kohlen betrieben werden, gemacht worden. Diese Industrie ist im Wesentlichen auf Schottland beschränkt, und wir werden uns später damit beschäftigen. Die Schwierigkeiten sind hier größer als bei Koksöfen, scheinen aber auch genügend überwunden worden zu sein.

Schwieriger scheint es, Theer und Ammoniak aus Gasgeneratoren zu gewinnen, und man wird vermuthlich auf eine endgiltige Lösung dieser Aufgabe bis dahin warten müssen, daß der Werth jener Producte wieder weit genug gestiegen ist, um Capitalsanlagen für diesen Zweck räthlich zu machen.

Angesichts der verschiedenen Verfahren zur Extraction von Benzol aus Leuchtgas, zur Umwandlung von Petroleumrückständen und anderen bisher fast werthlosen Substanzen durch die Einwirkung hoher Temperaturen in aromatische Verbindungen, und anderer später zu erwähnender ähnlicher Versuche, stellt es sich heraus, daß durchaus keine Besorgniß besteht, es möchte je an den unentbehrlichen Rohstoffen fehlen, welche den Gegenstand dieses Werkes bilden.

Wenn wir die vielfältigen Quellen überblicken, aus denen Theer und Ammoniak auf entschieden im Bereich unserer gegenwärtigen technischen Mittel liegenden Wegen erhältlich sind, welche aber bis heute gar nicht oder sehr unvollkommen ausgebeutet werden, so erscheint es nutzlos, Speculationen darüber anzustellen (wie es gelegentlich geschieht), ob nicht späterhin einmal Verfahren werden erfunden werden, durch welche aus der ungeheuren Menge von Kohlen, die für häusliche Heizung, zur Dampferzeugung und für unzählige andere Zwecke verbrannt werden, ohne daß Jemand an die Gewinnung von Nebenproducten dabei dächte, ebenfalls Theer und Ammoniak gezogen werden könnten. Man kann dabei mit Leichtigkeit verblüffende Zahlen herausbekommen, z. B. fünf Millionen Tonnen Theer und eine Million Tonnen schwefelsaures Ammoniak allein für Großbritannien; aber solche Zahlen sind durchaus trügerisch. Sie können diejenigen nicht erschrecken, welche ein Interesse daran haben, den Preis jener Stoffe auf lohnender Höhe zu erhalten; andererseits können sie auch keine wirkliche Aussicht darauf eröffnen, den Consumenten jener Stoffe, das heißt schließlich der Menschheit im Ganzen, einen Vortheil zu verschaffen; denn wenn je Mittel gefunden werden sollten, um in den erwähnten Fällen die Kohle in der Art zu verbrennen, daß man die Nebenproducte gewinnen könnte (etwa durch allgemeine Einführung von Gasgeneratoren), so würden die Zinsen des riesigen Anlagecapitales, und die unvermeidlichen Betriebskosten für Aufsammlung von Theer und Ammoniak in irgend welchem denkbaren Falle, wenigstens nach der Meinung des Verfassers, jeden durch deren Verkauf zu erwartenden Gewinn weitaus übersteigen, anbetrachts des sehr geringen Preises, welchen Theer und Ammoniak erzielen würden, nachdem die zugänglicheren Quellen dafür, wie die Koksfabrikation, dafür eröffnet wären, lange, ehe die entfernteren eben besprochenen Quellen dafür je in Frage kommen könnten.

Geschichtliches über die Anwendung von Steinkohlentheer und der daraus gewonnenen Producte.

Vor dem letzten Theile des 17. Jahrhunderts scheint man das Auftreten von Theer bei der Erhitzung von Steinkohlen, welche ja damals eine verhältnißmäßig geringe Bedeutung besaßen, nicht beachtet zu haben. Einer der Pfadfinder, wenn nicht gar der wirkliche Urheber der Steinkohlenindustrie, ist der bekannte

deutsche Chemiker Johann Joachim Becher, welcher seine Beobachtungen in folgenden Worten beschreibt[1]):

„In Holland hat man Torff und in Engelland Stein-Kohlen, beyde taugen „nicht viel zum Brande, weder in Zimmern noch zum Schmeltzen: ich habe aber „einen Weg gefunden, nicht allein beyde Sorten zu guten Kohlen zu brennen, „die nicht mehr rauchen noch stincken, sondern mit den Flammen darvon so stark „zu schmeltzen, als mit dem Holtze selbsten, und so eine große Extension der Feuer-„Flammen, daß ein Schuh solcher Kohlen 10 Schuhe lang Flammen machen; „das habe ich im Haag demonstrirt mit Torff und hier in Engelland bei dem „Herrn Boyle mit Stein-Kohlen, auch in Windsor darmit in grosso abgetrieben. „Bei dieser Occasion ist auch merckens würdig, daß, gleich wie die Schweden ihre „Theer aus kiefern Holtz machen, also hab ich hier in Engelland aus Stein-„Kohlen Theer gemacht, welche der Schwedischen in allem gleich gehet, und noch „in etlichen Operationen darüber ist. Ich habe die Probe davon gethan so wohl „auff Holtz als auff Stricke, und ist in der Probe gut befunden worden, gestalt-„sam denn auch der König eine Probe davon gesehen, welches von Engelländischen „eine große Sache ist, und die Kohlen, wann die Theer daraus gezogen ist, seyn „besser zum Gebrauch als vorhin.“

Wir haben schon oben (S. 3) gesehen, daß Becher seine Erfindung durch ein englisches Patent schützte.

Späterhin macht Clayton (1737 bis 1738) einige Angaben über die Beschaffenheit der durch trockene Destillation zu erhaltenden Producte; außer Koks und Theer beobachtete er auch die Bildung von brennbaren Gasen.

Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde die Verwendung der Kohle allgemeiner, und im Besonderen begann die Darstellung von Koks für Hüttenzwecke, zum Ersatz für Holzkohle, in ausgedehnterem Maßstabe einzutreten. Es ist im höchsten Grade bemerkenswerth, daß in diesem Kindheitsstadium der Koksfabrikation schon jenes Verfahren ausgeführt wurde, welches erst während der allerletzten Zeit wieder in den Vordergrund getreten ist, nämlich die Gewinnung von Theer. Ein französischer Hüttenmann, de Gensanne, beschreibt und zeichnet eine Art Muffelöfen zur Verkokung von Kohle und Gewinnung von Theer, welche zu Sulzbach bei Saarbrücken vor dem Jahre 1768 in Arbeit standen[2]). Nach der Beschreibung des zu Sulzbach erhaltenen Theeres oder Oeles (es soll destillirtem Steinöl ähnlich gewesen sein und wurde zum Speisen von Bauern- und Grubenlampen gebraucht), muß es dem Hohofentheer und dem später zu erwähnenden Theer aus Jameson-Oefen näher gestanden haben, als dem Gastheer oder dem Theer aus geschlossenen Koksöfen. Gurlt macht darauf aufmerksam, daß der „Kohlenphilosoph“ Stauf, welchen Goethe, damals Student an der Straßburger Universität, im Jahre 1771 in seiner einsamen Waldhütte besuchte,

---

[1]) Aus seiner „Närrischen Weisheit Nr. 36“, angeführt nach G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., S. 5. [2]) de Gensanne, Traité de la fonte des mines, Paris 1770, Bd. 1, Cap. 12; angeführt nach Gurlt, die Bereitung der Steinkohlen-Briquettes, 1880, S. 22. Der Ort wird hier „Fischbach“ genannt; aber in der von Gurlt an Watson Smith gemachten Mittheilung (Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 602) heißt es „Sulzbach“.

der Urheber dieses Verkokungsverfahrens gewesen zu sein scheint; er stellte dabei „Oel“, Bitumen, Lampenschwarz dar und hatte auch einen Kuchen Salmiak von dem benachbarten „brennenden Berge“ gesammelt.

Eines der Patente jenes unermüdlichen Erfinders, des Grafen von Dundonald (Nr. 1291, vom 30. April 1781), beschreibt eine Erfindung zur Verkokung von Kohle, betitelt: „Ein Verfahren zur Extraction oder Darstellung von Theer, Pech, flüchtigen Oelen, flüchtigem Alkali, Mineralsäuren, Salzen und Koks aus Steinkohle.“ Er bewirkt die Condensation der flüchtigen Producte durch Beimischung von Wasserdampf und darauf folgende Anwendung von kaltem Wasser. Diese Erfindung ist jedoch anscheinend nicht in sehr bedeutendem Maßstabe ausgeführt worden, und muß jedenfalls wieder bald vergessen worden sein.

Jedenfalls ist es sicher, daß die Darstellung von Steinkohlentheer nie in großem Maße betrieben worden ist, bis es als ein unvermeidliches Nebenproduct bei der Erzeugung von Leuchtgas aus Steinkohlen, wozu die Idee gegen Ende des vorigen Jahrhunderts gleichzeitig von dem Franzosen Lebon und dem Engländer William Murdoch gefaßt wurde, auftrat. Der erstere empfahl schon die Verwendung des Theers zur Imprägnirung von Bauholz; aber der letztere war es, welcher in Verbindung mit seinem berühmten Schüler Samuel Clegg in Wirklichkeit den Grund zu der riesigen Industrie der Gasbeleuchtung legte. Die erste private Gasfabrik wurde 1798 in der Maschinenfabrik von Boulton und Watt, die erste öffentliche Gasanstalt in London 1813, in Paris 1815, in Berlin 1826 angelegt.

Der bei der Gasfabrikation entstehende Theer drängte sich der Aufmerksamkeit des Fabrikanten auf, da man ihn nicht ohne Belästigung der Nachbarschaft fortwerfen kann. Vermuthlich verbrannte man ihn von Anfang an unter den Retorten; aber man verstand es damals noch nicht, dies zu thun, ohne viel Unannehmlichkeiten zu erzeugen. Andere Mengen wurden jedenfalls als billiges Ersatzmittel für Holztheer zum Anstreichen von Holz oder Metallen verwendet; aber man muß bald gefunden haben, daß roher Steinkohlentheer sich hierzu nicht gut eignet, wie wir später sehen werden. Bald fand man heraus, daß in dieser Beziehung der Theer durch Einkochen verbessert wird, und schon 1815 zeigte Accum, daß, wenn man dieses Einkochen in geschlossenen Gefäßen (Blasen) vornimmt, ein flüchtiges Oel erhalten wird, welches man als ein billiges Ersatzmittel für Terpentinöl gebrauchen kann. Aber dies scheint nicht in großem Maßstabe ausgeführt worden zu sein, und mehr als ein Menschenalter nach der ersten Einführung der Gasbeleuchtung war der Steinkohlentheer kaum etwas Anderes als eine Belästigung.

Die älteste erheblichere Verwendung des Steinkohlentheeres in Deutschland war diejenige zu Dachpappe, wozu er schon seiner flüchtigeren Bestandtheile beraubt sein muß. Statt diese zu gewinnen, wurden sie in der ersten Zeit fast überall und theilweise noch viel später durch Abdampfen des Theeres in offenen Gefäßen entfernt, noch dazu mit großer Feuersgefahr; nur Brönner in Frankfurt am Main gewann schon seit 1846 das leichteste Theeröl und stellte daraus das nach ihm benannte Fleckenwasser dar, welches größtentheils aus Benzol besteht. Derselbe gewann auch schon wasserhelles „Kreosot“ und verkaufte das

Schweröl zum Imprägniren von Schwellen an Eisenbahnen. Er hatte bei dem völligen Fehlen von Vorgängern und Literatur mit den größten Schwierigkeiten zu kämpfen; sämmtliche andere Producte mußten auf Ruß verbrannt werden[1]).

In England, wo von jeher die Gasbeleuchtung in ganz anders großartigem Maßstabe als auf dem Continente von Europa betrieben wurde (sind doch die Landstraßen in der Umgegend größerer Städte dort meilenweit mit Gas beleuchtet), und wo die Verwendung der Dachpappe sich nie größeren Eingang verschafft hat, wurde dem Steinkohlentheer die erste erheblichere Verwendung durch die Erfindung von Bethell eröffnet, welcher im Jahre 1838 ein Patent auf die Conservirung von Bauholz, namentlich von Eisenbahnschwellen, durch Imprägnirung mit dem schweren, durch Destillation des Gastheers zu gewinnenden Oele nahm. Hiermit nahm die Destillation des Steinkohlentheers als industrielle Operation überhaupt ihren Anfang und führte sich zu demselben Zwecke auch in Deutschland an mehreren Orten (zuerst 1846 in der Brönner'schen Fabrik), allerdings in bescheidenem Maßstabe, ein. Das flüchtigere, leichte Oel ließ man auch in England hierbei wohl zuweilen geradezu in die Luft gehen; gewöhnlich wurde es jedoch condensirt und zum Brennen in offenen Lampen (vergl. Cap. 11 am Schluß), in kleineren Mengen zum Auflösen von Kautschuk gebraucht.

Größere Beachtung fanden die leichten Theeröle erst, nachdem A. W. Hofmann darin die Gegenwart von Benzol nachgewiesen hatte (1845[2]), und besonders als Mansfield, dessen Untersuchungen später genauer berührt werden sollen, 1847 in seiner Patentbeschreibung die Zusammensetzung dieser Oele zum ersten Male genauer kennen lehrte, die Darstellung des Benzols in reinem Zustande und in großem Maßstabe angab und Vorschläge zur Verwendung der leichtest siedenden Oele als gutem Beleuchtungsmittel machte. Der fabrikmäßigen Darstellung des Benzols folgte sehr bald diejenige des Mirbanöles (Essence de Mirbane) oder künstlichen Bittermandelöls (des Nitrobenzols). Alles dies gewährte nur einen trägen, völlig ungenügenden Abzug für die große Menge der Producte, welche man bei der sich rapid steigernden Erzeugung des Theeres gewinnen konnte, und dieser erlangte, abgesehen von einigen local sehr begrenzten Fällen, kaum einen größeren Handelswerth. Einen plötzlichen Aufschwung aber erhielt die Theerdestillation seit 1856 durch die Entdeckung der Anilinfarben, deren Ausgangsmaterial, das Benzol (im technischen Sinne verstanden), ausschließlich aus dem Steinkohlentheer erhalten wird. Der Theer wurde sofort an den Centralpunkten der Industrie, wo ja auch am meisten Gas producirt wird, aus einem lästigen Abfallsproducte ein viel begehrter und gut bezahlter Handelsartikel. Obwohl das Benzol nur etwa ein Procent des Theeres ausmacht, brachte es doch anfangs so viel ein, daß man die anderen Producte der Theerdestillation billig verkaufen und neue Abzugsquellen für dieselben ausfindig machen konnte. Zwar trat, wie gewöhnlich, in Folge von übermäßiger Concurrenz eine Zeit ein, wo der Preis des Benzols sehr tief sank, wo zugleich das Kreosotöl und Pech äußerst schwer verkäuflich waren und der Betrieb dieser Industrie kaum rentabel schien. Aber dies war nur vorübergehend; eine bessere Ausnutzung der Nebenproducte gestattete

---

[1]) Freundl. Mittheil. von Herrn J. Brönner. [2]) Ann. Chem. Pharm. 55, 200.

schon damals einen vortheilhaften Betrieb, und durchaus gesichert ist dieser, bei vernünftigen Theerpreisen, seitdem in Folge von Gräbe und Liebermann's Entdeckung der künstlichen Darstellung des Alizarins dessen Muttersubstanz, das Anthracen, einen im Verhältniß zu den anderen Theerbestandtheilen sehr hohen Werth erreicht hat.

Im Laufe der Zeit hat sich nun folgendes eigenthümliche Verhältniß entwickelt. In England selbst, dem Lande, wo nicht nur weitaus der meiste Gastheer erzeugt wird, sondern wo auch das Benzol selbst von Faraday, dessen industrielle Erzeugung von Mansfield, die erste Anilinfarbe von Perkin entdeckt wurde, und wo der Bezug der übrigen Chemikalien, der Absatz der Farben u. s. f. günstiger als irgendwo anders sind, hat sich trotzdem die Farbenfabrikation nur auf eine mäßige Stufe gehoben. Aehnlich ist das Verhältniß in Frankreich. In Deutschland dagegen, und im Verhältniß zu ihrer Einwohnerzahl noch mehr in der Schweiz, hat die Fabrikation der Theerfarben einen ganz enormen Aufschwung genommen, so daß die eigene Theerproduction nicht entfernt für den Bedarf an Benzol und Anthracen sorgen kann, vielmehr der größere Theil dieser Producte aus Frankreich und England (das Benzol zum Theil schon in Form von Anilin) eingeführt werden muß. Nun hat aber die Verwendung der übrigen, viel massenhafteren Theerproducte, namentlich des Schweröls und des Pechs, durchaus nicht gleichen Schritt mit derjenigen der Leichtöle und des Anthracens gehalten, vielmehr mußten die ersteren verhältnißmäßig geringwerthigen Producte oft übermäßig weiten Landtransport erleiden, um einen Markt zu finden. Ferner ist auch in Deutschland die Gaserzeugung nur theilweise an einigen großen Industriecentren concentrirt; es sind vielmehr über das ganze Land hin eine Menge kleiner Gasanstalten zerstreut, welche zuweilen gar nicht einmal an einer Eisenbahn, und nur ganz ausnahmsweise an einem schiffbaren Flusse oder Canale liegen, so daß das Sammeln des Theeres aus ihnen in einer größeren Destillationsanlage zu kostspielig wird. Daher kam es in demselben Deutschland und der Schweiz, wo die Theerfarbenindustrie ihre größten Triumphe gefeiert hat, noch öfters vor, daß die Gasfabriken ihren Theer unter den Retorten verbrennen mußten.

In allerletzter Zeit ist dieser Zustand aus vorhin erwähnten Ursachen allgemeiner geworden, und theilweise selbst in England eingetreten.

Menge des erzeugten Steinkohlentheeres.

Bei der Hamburger Versammlung der deutschen Architekten und Ingenieure (1884) machte Gallois die folgenden Angaben über die Erzeugung von Gastheer in einigen der hauptsächlichsten Länder Europas, für 1883:

	Zahl der Gaswerke	Theer producirt
Großbritannien . . .	452	450 000 t
Deutschland	481	85 000 „
Frankreich	601	75 000 „
Belgien	—	50 000 „
Holland	—	15 000 „
		675 000 t

G. Schultz[1]) schätzt die jährliche Verwendung von Steinkohlentheer zur Gasfabrikation in Großbritannien auf 9 Millionen Tonnen, in Deutschland auf 2 Millionen Tonnen. (Ersteres würde etwa 450 000 t Theer entsprechen, was entschieden zu niedrig ist, letzteres etwa 100 000 t.) Er giebt als jährlichen Verbrauch von Leuchtgas pro Kopf der Bevölkerung an:

in Deutschland	10 cbm
„ Frankreich	16 „
„ England	70 „
„ London	139 „

Levinstein[2]) schätzt den gegenwärtigen jährlichen Verbrauch an Steinkohle zur Gasfabrikation in England auf etwa 12 Millionen Tonnen, welche 144 Millionen Gallonen, d. i. etwa 750 000 t Theer ergeben, und jährlich beinahe 3 Millionen Gallonen = 11 650 t 50 procentiges Benzol liefern können, mit einem jährlichen Zuwachs von 5 bis $7^1/_2$ Proc. Dies scheint doch zu hoch gegriffen. Eine andere Schätzung von Herrn Wilton, Director der großen Theerdestillation zu Beckton, setzt die von Großbritannien jährlich destillirte Menge Theer für 1885 auf 120 Millionen Gallonen oder etwa 643 000 t (Privatmittheilung). Wanklyn[3]) schätzt die in Großbritannien jährlich zur Gasfabrikation verbrauchte Kohle auf 10 Millionen Tonnen, wovon ein Fünftel Cannelkohle ist. Er giebt das in den dortigen Gasfabriken angelegte Capital auf 70 Millionen und die jährliche Einnahme für Gas und Nebenproducte auf 20 Millionen Pfd. St. an.

Folgende Zusammenstellung von John Field[4]) aus den Geschäftsberichten der wichtigsten englischen Gasgesellschaften zeigt, welche Mengen Kohlen in den Jahren 1884 und 1885 verbraucht, und wie viel Theer daraus gewonnen wurde.

	Kohlen vergast Tonnen		Theer per Tonne in Gallonen	
	1884	1885	1884	1885
3 Londoner Gesellschaften . . .	2 200 659[5])	2 325 176[8])	10,7	10,7
14 vorstädtische „ . . .	327 452[6])	325 217[9])	10,1	10,2
8 städtische Provinzialanstalten .	986 498	1 083 026[10])	12,7	12,6
10 Provinzialgesellschaften . . .	906 655[7])	948 475[11])	12,1	12,0

[1]) Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., 1886, S. 10. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 352. [3]) Gas-Engineers' Chemical Manual, p. 1. [4]) Freundliche Mittheilung von Herrn S. B. Boulton.

[5]) Hiervon waren Cannelkohle . . . . 44 847 t
[6]) „ „ „ . . . . 13 384 „
[7]) „ „ „ . . . . 183 345 „
[8]) „ „ „ . . . . 49 319 „
[9]) „ „ „ . . . . 10 397 „
[10]) „ „ „ . . . . 339 960 „
[11]) „ „ „ . . . . 189 499 „

Die Londoner Gasgesellschaften mengen nur wenig Cannelkohle bei, etwa Proc., während z. B. die städtische Gasanstalt in Manchester 1885: 216 302 t nnel auf 64 292 t Steinkohle, und die in Liverpool 138 469 t Cannel auf 8 188 t Steinkohle verbraucht. Hieraus erklärt es sich, warum die Provinz-briken eine größere Ausbeute an Theer haben, der aber viel leichter als der ndoner Theer ist.

Nach von mir in Holland eingezogenen Erkundigungen wurden daselbst 1886 a 20 000 bis 22 000, in Belgien etwa 30 000 t Steinkohlentheer destillirt.

Folgende Angaben über die Production und den Verbrauch an Steinkohlen-er in den Vereinigten Staaten verdanke ich einer Privatmittheilung des Herrn v. Schauer. Die jährliche Gesammtproduction daselbst beläuft sich auf 0 000 Fässer à 50 Gallonen, etwa 120 000 t. Hiervon werden 250 000 ,ffer (circa 60 000 t) destillirt, 150 000 Fässer (circa 37 000 t) zur Fabri-ion von Dachpappe und analogen Waaren verwendet und 100 000 Fässer wa 23 000 t) im rohen Zustande verbraucht. Die bedeutendsten Theerdestil-ionen sind in New York, Philadelphia, Boston, Erie, Cleveland, Pittsburg, t. Louis, Chicago und Baltimore. Die erstgenannten fünf Werke raffiniren Destillationsproducte und erzeugen Benzol, Carbolsäure und Naphtalin, er sehr wenig Anthracen. Von Benzol (meist 30- oder 50 procentigem) wird 00 Fässer gemacht, d. i. 250 000 Gallonen oder beinahe 1000 t. Ein Theil rvon wird von der einzigen daselbst bestehenden Farbenfabrik (Schöllkopf d Co.) verbraucht, der Rest in eisernen Fässern nach England ausgeführt. ie Fabrikation und der Verbrauch von Naphtalin sind im Steigen begriffen. reosotöl zum Holzimprägniren wird nur in einigen der Südstaaten gebraucht, kein Ueberfluß an Holz ist, z. B. zu Norfolk in Virginien und zu New-Orleans. ne Briquettesfabrikation scheint nicht vorhanden zu sein, in Folge der Billig-t der Kohle und des ausgedehnten Gebrauches, welcher von natürlichem, aus n Boden ausströmenden Gase zur Heizung und Beleuchtung gemacht wird. tzteres, sowie die Ausbreitung der elektrischen und der Wassergasbeleuchtung, rken dahin, die Fabrikation von gewöhnlichem Leuchtgas, und mithin die Er-gung von Gastheer, einzuschränken.

Zweites Capitel.

Herkunft des Steinkohlentheers.

A. Die Erzeugung von Theer in den Gasfabriken.

Früher wurde fast sämmtlicher Steinkohlentheer, und noch heute wird der größte Theil desselben, als Nebenproduct bei der Darstellung von gewöhnlichem Leuchtgas erhalten, und früher konnte man daher die Bezeichnungen „Steinkohlentheer“ und „Gastheer“ als gleichbedeutend gebrauchen. Seitdem die Darstellung von Steinkohlentheer aus anderen Quellen eine regelmäßige Fabrikoperation geworden ist, wenn auch nicht in dem vor einigen Jahren erwarteten Umfange, müssen wir als „Gastheer“ jene besondere Art von Theer unterscheiden, welche in den Gasfabriken als unfreiwilliges Nebenproduct erhalten wird. Es fällt nicht in den Bereich dieses Werkes, eine Beschreibung der gewöhnlichen Einrichtungen zur Condensation des Theers zu geben, was durchaus in das Gebiet der Gasfabrikation gehört. Es genügt hier anzuführen, daß die Bestandtheile des Theers aus den Gasretorten in Dampfform entweichen, mit etwas äußerst fein vertheiltem festen Kohlenstoff. Sie schlagen sich in der Hydraulik, in den Condensatoren und Waschern (Scrubbers) in flüssigem Zustande nieder, zusammen mit dem ammoniakalischen „Gaswasser“. In einem speciellen Beispiele [1]) fanden sich von 100 Thln. des Gesammttheers 61,6 in der Hydraulik, 11,8 in den Condensatoren und 26,6 in den Waschern. Der in der Hydraulik gebildete Theer ist natürlich ärmer an den flüchtigeren Producten als der späterhin condensirte, und ist daher auch viel dickflüssiger; aber man läßt gewöhnlich den gesammten Theer in einem einzigen Behälter zusammenfließen, wo er sich zusammen mit dem Gaswasser ablagert.

Die Menge und noch viel mehr die Beschaffenheit des Theers wird durch die Temperatur, bei der die Zersetzung der Kohlen erfolgt, stark beeinflußt. Niedrigere Temperaturen, wobei pro Tonne Kohlen 9000 Cubikfuß Gas erhalten werden, ergeben bei manchen Kohlen 16 Gallonen, oder etwa 88 kg Theer, während höhere Temperaturen aus derselben Kohle 11 000 Cubikfuß Gas und nur 9 Gallonen (etwa 50 kg) Theer geben [2]). Wenn die Temperatur eine relativ niedrige ist, so entstehen in den Kohlenwasserstoffen vorwiegend die der Paraffin-(Methan-)Reihe von der allgemeinen Formel C_xH_{2x+2}; die niederen Glieder

---

[1]) Schultz, Steinkohlentheer, 2. Aufl., 1, 43. [2]) Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 5.

:n sind flüssig und geben nach ihrer Trennung und Reinigung Beleuchtungs-
) Schmieröle; die höheren sind fest und geben Paraffin. Sehr ähnlich sind
Körpern noch diejenigen aus der Aethylenreihe (Olefine) von der allgemeinen
[$C_x H_{2x}$, welche in manchen Fällen die Paraffine theilweise oder ganz
. Daneben kommen allerdings stets auch sauerstoffhaltige Benzolderivate
le) vor; aber ganz vorwiegend complicirtere, in welchen noch fette Gruppen
yl) theils im Benzolkern, theils den Hydroxylwasserstoff ersetzend, auf-
wie Kresol, $C_6H_4(CH_3)(OH)$, Guajacol, $C_6H_4(OH)(OCH_3)$, Kreosol,
$CH_3)(OH)(OCH_3)$, u. a. m. Die flüssigen Producte wiegen hier über-
vor, und unter den wässerigen Producten zeigt sich namentlich die Essig-
also auch wieder ein Fettkörper. Permanente Gase werden natürlich stets
elt, aber in relativ geringer Menge.

Wenn dagegen die Temperatur bei der Zersetzung der Kohlen sehr hoch
) treten ganz andere Moleculargruppirungen ein. Während die Glieder
efin- und Acetylenreihe noch immer mehr oder weniger auftreten, ver-
en die Körper der Paraffinreihe fast ganz, indem auf der einen Seite
hlenstoffreichere, auf der anderen Seite weit wasserstoffreichere Körper aus
ntstehen. Die letzteren treten sämmtlich als permanente Gase auf; Me-
er Grubengas, CH_4, und freier Wasserstoff kommen daher in dem so
:n Gase als Hauptbestandtheile vor, und vermehren dessen Quantität höchst
ich. Der dadurch disponibel werdende Kohlenstoff wird zum Theil in
Zustande schon in den Retorten selbst abgelagert und tritt dann in sehr
ter, graphitähnlicher Form auf; ein anderer Theil des freien Kohlenstoffs
ich im Zustande höchst feiner Vertheilung im Theer vor und bildet einen
theil des Peches oder der Kokes, welche bei der Theerdestillation zurück-
Ein weiterer Theil des disponiblen Kohlenstoffs aber wird zur Bildung
offreicherer, der sogenannten aromatischen Verbindungen verwendet, welche
mtlich von dem Benzol, C_6H_6, herleiten; dabei treten auch stets durch die
g der Hitze weitere „Moleculorcondensationen", gewöhnlich unter Wasser-
tritt, ein, wodurch Verbindungen von höherem Moleculargewicht, nament-
phtalin, Anthracen, Phenanthren, Chrysen u. s. w. entstehen. Der nie
Sauerstoff muß auch hier zur Bildung von Phenolen führen; aber es
hier mehr das eigentliche Phenol oder die Carbolsäure, $C_6H_5(OH)$, vor,
) das Kresol und die anderen Homologe mehr zurücktreten und die Bioxy-
sowie ihre methylirten Derivate, ganz verschwinden.

as Gesagte wird gut illustrirt durch eine Angabe (aus Kerl-Stoh-
's Chemie, 3. Aufl., VI, 1162), wonach Zwickauer Glanzkohle ganz
ene Producte ergab, je nachdem sie in eine Retorte gebracht und darin
ı zur Rothgluth erhitzt (a) oder aus einer glühenden Retorte rasch destillirt
(b).

	a.	b.
Koks	60	50
Wasser	10,7	7,7
Theer	12	10
Gas und Verlust . .	17,1	32,1

Der Theer von a. bestand aus Photogen, Solaröl, Schmieröl, Paraffin und Kreosot, der von b. aus Benzol, Toluol, Naphthalin, Anthracen (jeden- falls neben schweren, dem Solaröl und Schmieröl entsprechenden Oelen) und viel Kreosot.

Behrens[1]) fand, daß der durch trockene Destillation von Steinkohle in den gewöhnlichen Chamotteretorten der Gasfabriken erhaltene Theer viel reicher an Benzol, Toluol, Naphtalin ꝛc. war, als der im Pauwels'schen Koks[illegible] aus denselben Kohlen erzeugte Theer. Letzterer ist specifisch leichter und ent[illegible] mehr flüssige paraffinoide Kohlenwasserstoffe und weit mehr in Alkalien lös[illegible] Körper, aber kaum irgend welche Carbolsäure. Wir werden späterhin die Unter- schiede zwischen Theeren von verschiedenen, nicht zur Leuchtgasfabrikation die[illegible] den Processen der Kohlendestillation im einzelnen besprechen.

Auch rührt daher der Unterschied zwischen dem Theer der Holzgasfabri[illegible] und dem der Holzessigfabriken und der Kohlenmeiler. Der erstere, bei sehr ho[illegible] Temperatur erzeugt, ist schwarz, dünnflüssig, von einem dem Steinkohlent[illegible] ähnlichen Geruche, und enthält viel eigentliches Phenol, daneben auch Be[illegible] Toluol, Naphtalin ꝛc. Der bei niedrigerer Temperatur gewonnene, namen[illegible] der eigentliche Schweelthеer aus Meilern, enthält dagegen an Stelle des Ph[illegible] vorwiegend Kreosol und Guajacol, an Stelle des Naphthalins Paraffin; er eine hellere, braune Farbe und einen viel milderen Geruch.

Als weiteren Unterschied zwischen der Destillation bei hoher und nied[illegible] Temperatur giebt man an, daß die stickstoffhaltigen Bestandtheile im ersteren Fa[illegible] mehr Anilin und Amine der Fettreihe (Aethylamin, Propylamin, Amylamin), im zweiten Falle mehr Basen der Pyridinreihe, daneben Picolin, Lutidin, Viridin u. s. w. bilden. Genauere Untersuchungen hierüber scheinen noch zu fehlen.

Selbstredend hat man es nicht in der Hand, mit jedem hier einschlägigen Rohmateriale nur durch Veränderung der Destillationstemperatur die oben er- wähnten Producte nach Belieben so oder so herzustellen. So ist es z. B. zweifel- haft, ob man aus jüngeren Fossilien, also Torf, eigentlichen Braunkohlen, ver- schiedenen bituminösen Schiefern u. s. w., überhaupt durch directe Destillation wirkliches Benzol erhalten kann, und keinesfalls kann davon die Rede sein, solches, sowie überhaupt Körper der aromatischen Reihe, mit Vortheil fabrikmäßig aus jenen Materialien darzustellen, ebensowenig wie es auf der anderen Seite gelingt aus Steinkohlen bei niederer Temperatur mit Vortheil Photogen u. dergl. zu er- zeugen[2]); denn Fälle wie der oben erwähnte der Zwickauer Kohle sind nicht maßgebend für die Fabrikpraxis, welche constatirt hat, daß selbst von der Braun- kohle nur gewisse, helle, erdige Sorten, die eigentlichen „Schweelkohlen", sich zur Fabrikation von Beleuchtungsölen eignen. Aber wir werden uns überzeugen, daß es wenigstens in unserer Macht liegt, durch nachträgliche Ueberhitzung die fetten (paraffinartigen) Producte aus Braunkohlen und Petroleum dieselben großen

[1]) Dingl. Journ. 208, 362. [2]) Prof. Dittmar (Glasgow) theilt mir mit, daß vor 20 Jahren in der That in Manchester eine Fabrik bestand, welche durch Destillation von Kohlen bei niederer Temperatur Oele von der Formel C_nH_{2n+2} darstellte. Aber dies war jedenfalls Cannelkohle, welche in jener Beziehung die Mitte zwischen eigent- lichen Steinkohlen und jüngeren Fossilien hält.

theils in Gase und aromatische Körper zu spalten, und diesem Umstande ist jedenfalls die Leuchtkraft des Oelgases und des aus Petroleumrückständen erzeugten Gases im Wesentlichen zuzuschreiben.

Unsere nächste Aufgabe hat es nur mit der Behandlung der Steinkohle zu thun. Wir müssen hier festhalten, daß bei niedriger Temperatur weniger permanente Gase und mehr methylirte Derivate (Toluol, Xylol, höhere Phenole), bei höherer Temperatur mehr Gase, daneben mehr wirkliches Benzol, Naphtalin, Anthracen und weit mehr freier Kohlenstoff entstehen. Bei sehr hoher Temperatur wird die Tendenz zur völligen Dissociation immer größer und die Producte nähern sich immer mehr dem freien Kohlenstoff einerseits, dem freien Wasserstoff andererseits, ohne daß natürlich dieser Proceß bei den uns erreichbaren Temperaturen bis zu diesem Ende selbst kommen könnte. Die Leiter der Gasfabriken sehen immer in erster Linie darauf, aus den Kohlen möglichst viel Gas herauszubekommen, und destilliren daher bei möglichst hoher Temperatur. Bis zu einem gewissen Grade ist dies auch vollkommen rationell und durch die Natur des jetzt allgemein angeordneten Retortenmateriales, der Chamotte, geradezu bedingt. Dieser Punkt scheint dann erreicht zu sein, wenn die Spaltung der fetten Körper möglichst weit gegangen ist, ohne daß doch schon eine erhebliche Ausscheidung von festem Kohlenstoff stattgefunden hätte. Ueber diesen Punkt hinaus wird man freilich noch mehr Gas bekommen, aber die Leuchtkraft desselben wird dann geringer werden; der Theer wird anfangs wohl etwas reicher an Anthracen, zugleich aber und noch mehr an Naphtalin und dem fast werthlosen Phenanthren, Pyren, Chrysen, Diphenyl u. s. w., und wird im Allgemeinen weniger werthvoll; endlich aber nimmt die Ausscheidung von freiem Kohlenstoff als Retortengraphit und im Theer sehr stark zu. Auch wird bei hoher Temperatur weniger Theer gebildet. In England arbeitet man gewöhnlich bei einer Temperatur von 1100°. Man müßte eigentlich feststellen, und zwar vermuthlich für jede Classe von Gaskohlen im Besonderen, bei welcher Temperatur man das Maximum an Leuchtkraft, wenn auch vielleicht in einem geringeren Volum Gas, concentrirt, und bei welcher man den Maximalgehalt an werthvollen Bestandtheilen: Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen, im Theer bekommt. Vermuthlich werden beide Maxima nicht zusammenfallen, und es wird dann eine Sache der geschäftlichen Calculation sein, ob es dienlicher ist, mehr auf das eine oder das andere hinzuarbeiten. Daß die Marktpreise der Theerproducte hierbei von wesentlichem Einflusse sind, liegt auf der Hand; ebenso, daß jede Preisverringerung des Gases das Zünglein der Wagschale nach der Seite des Theeres zu neigend machen wird.

Die Zusammensetzung des Steinkohlentheers war unbedingt eine ganz andere in früherer Zeit, als man die Kohlen in gußeisernen Retorten, und daher bei viel niedrigerer Temperatur als die oben erwähnte, 1100°, sich auf Chamotteretorten beziehende, vergaste. Dieser höheren Temperatur steht allerdings die Wirkung des Exhaustors gegenüber, durch welche die Gase kürzere Zeit in Berührung mit den erhitzten Retortenwänden bleiben. Auch macht der Exhaustor den Theer dadurch dicker, daß er viel Kohlenstaub aus der Retorte mechanisch fortführt.

Ueber den Einfluß, welchen die Form der Gasretorten und Ableitungsröhren auf die Qualität des Theeres hat, liegen Angaben von Hayes[1]) vor. Wenn man die Form der Gasretorten so abändert, daß die flüchtigen Producte an ihrer heißesten Stelle durch ein enges Rohr abgehen müssen, so bekomme man nur wenig schweres Oel und viel mehr leichte Oele; der Koks werde viel compacter und härter. Schon geringe Modificationen in der Weite der Röhre haben Einfluß auf die Natur der Producte.

Daß die Verschiedenheit in den Kohlensorten das Ausbringen an werthvollen Bestandtheilen aus dem Theer beeinflußt, versteht sich von selbst. Es geben Kohlen von Newcastle einen an Naphtalin und Anthracen reichen Theer; solche von Wigan einen an Benzol und Phenol reichen. Von den deutschen Kohlen giebt die schlesische viel besseren Theer als die westphälische. Namentlich ist es für die Qualität des Theeres äußerst schädlich, wenn die Gasanstalten der Gaskohle zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases noch Bogheadschiefer oder ähnliche Körper zusetzen. In diesem Falle ist es eben nicht möglich, selbst bei der höchsten hier anwendbaren Temperatur, Beimischung von Kohlenwasserstoffen der Paraffinreihe zum Theer in größerer Menge zu vermeiden. Dem Benzol und Toluol werden die einfacheren, ligroinartigen Körper, dem Anthracen die Paraffine beigemengt sein, und da nun die einzigen hier anwendbaren Trennungsmethoden, nämlich fractionirte Destillation und Krystallisation, im Stiche lassen, so entstehen große Uebelstände, was dahin führt, daß viele Theerdestillationen einen Theer gar nicht mehr ankaufen wollen, wenn der Gaskohle mehr als 5 Proc. Boghead beigemischt war.

Neben Paraffinen giebt Boghead-Theer vorwiegend Toluol und Naphtalin, aber sehr wenig Benzol und Anthracen.

Uebrigens ist das eigentliche Boghead-Mineral (von Torbane-Hill) schon so gut wie ganz erschöpft und kommt wohl nur wenig mehr im Handel vor; dagegen finden sich in diesem unter demselben Namen andere bituminöse Schiefer von weit geringerem Werthe. Der hieraus gewonnene „shale-spirit“ enthält nach Watson Smith[2]) nicht unerhebliche Mengen von Benzol und Toluol neben den Paraffinen.

Durch gütige Vermittelung von Herrn Prof. Dittmar ist mir folgende Auskunft über den Theer aus Cannelkohlen, Boghead u. s. w. zugekommen, herstammend von Dr. Ronalds, einem bedeutenden Theerdestillateur in Schottland.

In Edinburgh und Leith, sowie an den meisten anderen Orten in Schottland wurde alles Gas ausschließlich aus schottischen Cannelkohlen gemacht, bis zu der Kohlentheuerung in den Jahren 1871 bis 1873, wo viele Gesellschaften anfingen, gewöhnliche „Splintkohle“ anzuwenden, und einige selbst versuchten, bituminöse Schiefer und Kohle zu mischen. Solche Schiefer („shale“) geben wenig oder gar keinen Theer und die Naphta (d. i. das mit Wasserdämpfen erhaltene Destillat), wenn solche überhaupt vorhanden ist, ähnelt derjenigen von Boghead, d. h. sie enthält wesentlich Methankörper (Paraffine). Der aus den

[1]) Silliman's Amer. Journ., March 1859. [2]) Priv.-Mitth.

‑n Arten von Cannelkohle (Lismahago, Marquis of Lothian, Arnichan, Balleford u. s. w.) erhaltene Theer ist jetzt von ganz anderer Beschaffen‑ or zwanzig Jahren, wo die Gasfabriken bei niedrigerer Temperatur Man erhielt damals durch Destillation mit Dampf aus dem Theer Proc. Naphta, enthaltend Benzol und dessen Homologe. Dieses Quan‑ allmälig in dem Maße ab, als die Gasfabriken bei höherer Tempe‑ iteten, und war vor einigen Jahren auf ungefähr 3 Proc. gesunken. a von schottischem Theer war stets reich an Toluol und enthielt weniger s die von bituminöser Steinkohle. Dieser Theer enthält wenig und so wenig Anthracen, daß es gar nicht lohnt, auf dieses zu arbeiten. ommt darin eine erhebliche Menge von Paraffinen vor, meist von Schmelzpunkt und unbekannten Eigenschaften. Naphtalin und Paraffin sammen vorzukommen; wo man viel von dem einen findet, ist das stets ebenfalls vertreten. (Dieser Ausspruch eines ebenso wissenschaft‑ ten als durch zwanzigjährige Erfahrung mit der Praxis vertrauten widerspricht einer landläufigen, aber danach wohl irrigen Meinung.) Cannelkohle kann man also nicht nur viel, sondern auch ganz brauch‑ r gewinnen; aber wenn Schiefer (shale) oder Boghead oder ähnliche mit Cannel oder bituminöser Kohle gemengt werden, ist das leichte Mischung von Benzolkörpern und von Methanderivaten, welche sehr trennen sind; die Benzole daraus haben daher einen verhältnißmäßig gen Handelswerth. Das Bogheadmineral, welches übrigens nahezu t, wird in Schottland, wo man eben gute Gaskohlen hat, schon längst zur Gasbereitung verwendet, wird dagegen auf dem Continent zur An‑ des Gases von armen Kohlen gebraucht. — Die Cannelkohle von Wigan Theer, aus dem man Benzole, Naphtalin und Anthracen gewinnt t auch aus den später zu findenden Angaben von Watson Smith). specielle Untersuchung von Bunte[1]) bezieht sich auf den Einfluß der er Kohle auf die Menge des bei der Destillation erzeugten Gases, Ammoniaks. Wir ziehen daraus die folgenden Angaben aus. Die uchten Kohlensorten hatten folgende Zusammensetzung:

unft der Kohle	Totalzusammensetzung					Zusammensetzung der organ. Substanz		
	C	H	O + N u. S	Wasser	Asche	C	H	O + N u. S
(Consolidation) . . .	78,94	5,22	7,59	1,64	6,62	86,04	5,69	8,27
itz I.)	77,18	4,97	9,27	2,00	6,48	84,44	5,43	10,13
hurn und Taxis) . .	71,97	5,36	10,18	5,61	6,88	82,25	6,12	11,64
vickau)	68,75	4,91	11,05	7,79	7,50	81,16	5,80	13,04
Cannelkohle (Pilsen) .	67,41	5,98	8,87	3,33	14,43	81,95	7,27	10,78

rn. f. Gasbeleuchtung 1886.

Diese Kohlen wurden in einer gewöhnlichen Gasretorte destillirt, mit specieller Condensationsvorrichtung für Experimentalzwecke, aber sonst ganz unter normalen Fabrikationsbedingungen. Hierbei ergaben sie, als Durchschnitt einer Anzahl von Versuchen, pro 100 kg Kohle folgende Producte:

Herkunft	Koks	Gas				Temperatur der Retorten	Theer	Gaswasser	Verlust
				Kubikfuß	Leuchtkraft				
	kg	kg	cbm	pro t	Kerzen		kg	kg	kg
Westphalen . .	71,4	16,95	30,33	11 899	11,15	1360—1385°	4,09	4,44	3,12
Saar	68,3	17,71	30,18	11 835	10,27	1205—1290	5,33	6,90	1,76
Böhmen . . .	63,3	18,52	28,47	10 221	10,20	1240—1350	5,79	9,06	3,33
Zwickau	62,7	15,81	25,46	9 140	10,59	1180—1240	5,22	11,89	4,38
Böhm. Cannel .	56,3	25,72	30,38	11 916	18,17	1180—1350	8,81	6,45	2,72

Hiernach scheint die Menge des Theers mit dem Sauerstoffgehalt der Kohlen zu wachsen, außer in dem selbstredend abweichenden Falle der Cannelkohle. Die Zunahme des Gaswassers ist in derselben Richtung, doch beweist dies nichts, da weder die Stärke des Gaswassers, noch der Stickstoffgehalt der Kohlen angegeben wird.

Bunte's Resultate werden bestätigt durch die noch ausgedehnteren (1012) Versuche, welche die Pariser Gasgesellschaft in den Jahren 1874 bis 1884 mit 59 Kohlensorten im Großen hat anstellen lassen, und welche im Journal de l'éclairage au gaz, Juli 1886, mitgetheilt werden [1]). Der daraus gezogene Schluß war: „Je größer der Sauerstoffgehalt der Kohle, um so größer ist die Menge des Theers und Ammoniakwassers, auch die des in der Rohkohle enthaltenen hygroskopischen Wassers; dagegen vermindert sich mit zunehmendem Sauerstoffgehalte die Ausbeute an Kohle und Gas."

In Bezug auf den Sauerstoffgehalt verschiedener Kohlensorten und dessen Einfluß auf die Eigenschaften der Kohle sowie der daraus zu gewinnenden Producte vergleiche man auch die erschöpfende und viel Neues (jedoch weniger in unserem Gebiete als für die Koksfabrikation) bringende Behandlung dieses Gegenstandes in Muck's Steinkohlenchemie (Bonn 1881).

Die Theorie der Bildung von Theer bei der trockenen Destillation der Steinkohlen ist noch nicht sicher festgestellt, und soll daher hier nur kurz berührt werden. Wir wissen aus den Untersuchungen vieler Chemiker von Priestley an, vor allem aus denen von Berthelot, daß die meisten organischen Substanzen, auch die Fettkörper, aromatische Verbindungen, wie Benzol und seine

[1]) Im Auszuge Dingler's Journ. 262, 141.

mologen, Naphtalin, Anthracen 2c. liefern, wenn man sie einer sehr hohen
re aussetzt, besonders wenn man sie in Berührung mit roth- oder weißglühen-
n Röhren bringt. Aber auf der anderen Seite werden gerade die nämlichen
omatischen Substanzen durch höhere Hitzegrade zersetzt, und ergeben schließlich
ien Wasserstoff, zugleich mit freiem Kohlenstoff, oder aber Verbindungen mit
hohem Kohlenstoffgehalt, daß sie bisher von jenem nicht unterschieden werden
nnten. Die einzelnen Stadien dieser Vorgänge sind ungemein complicirt,
d die Versuche, auch nur die Bildung der besser bekannten Bestandtheile des
teinkohlentheers durch einfache Reactionen einiger weniger einfachen Verbin-
ngen, wie Acetylen, Allylen 2c. zu erklären, sind nicht sehr überzeugend. Von
er anderen Seite ist an das Problem einer Theorie der trockenen Destillation
Mills[1]) herangetreten. Sein Argument dreht sich darum, daß der Ver-
ndlungsproceß von Cellulose, $nC_6H_{10}O_5$, in Kohle im Wesentlichen eine
asserentziehung sei, so daß z. B. der durch Erhitzung von Holz auf 430° ohne
ruck entstehende Rückstand die Zusammensetzung nC_6H_2O habe. Er nimmt
, daß auf alle Fälle die organische Substanz in Steinkohle, bituminösen Schie-
n u. s. w. eine Formel besitze, in welcher nC_6 oder nC_3 vorkomme; ferner, daß
t bestimmtes Verhältniß besteht zwischen dem C des fixen Kohlenstoffs auf der
en Seite, und dem C des Gases und Theers auf der anderen Seite, wobei C_3
ts die fundamentale Einheit sei. Wir müssen für die Einzelheiten auf das
riginal verweisen, und wollen nur zwei, natürlich dem Verfasser sehr gut
kannte, Einwürfe erheben, nämlich erstens, daß Holzfaser durchaus nicht
: nC_6H_2O ist, da inzwischen Bildung von Oxycellulose, Lignin 2c. eintritt,
d zweitens, daß die Bildung von Kohle aus Holzfaser nichts weniger als ein
ßer Entwässerungsvorgang ist, indem CO_2, CO, CH_4 und andere Kohlenstoff-
rbindungen dabei ausgegeben werden.

Die Gesammtausbeute an Theer aus der Steinkohle kann man
Durchschnitt auf 5 Gewichtsprocent anschlagen. Wanklyn[2]) giebt folgende
hlen als Ausbeute von einer Tonne Newcastler Backkohle = 2240 Pfund:

	Pfund	Procent
10 000 Kubikfuß Gas	380	17,0
10 Gallonen Theer	115	5,1
Unverdünntes Gaswasser[3]) . . .	177	7,9
Koks	1568	70,0
	2240	100,0

Genaue Zahlen über die Ausbeute an Theer aus Londoner und anderen
lischen Gasfabriken sind S. 12 angeführt worden.

Nach Wurtz[4]) giebt die Kohle von St. Etienne nur 4 Proc. eines armen
eeres, die von Anzin und Mons dagegen 6,73 Proc., und „preußische" Kohlen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, 325. [2]) Gas Engineers' Chemical Manual,
5. [3]) D. i. nicht mit Wasser aus den Waschern vermischt. [4]) Dictionn. de Chi-
e I, 1631.

bis 7 Proc. reichen Theer. Von den deutschen Kohlensorten geben die ober-schlesischen den besten, die westphälischen den geringwerthigsten Theer.

Folgende Tabelle[1]) wird die Ausbeute an Theer, zugleich mit derjenigen an anderen Producten, aus verschiedenen Kohlensorten klar machen.

1 Ton (1016 kg) à 2240 Pfund englisch ergiebt	Gas		Koks	Theer	Ammoniakwasser	Verlust
	Kubikfuß (=0,028 cbm)	Pfund (=0,4535 kg)	Pfund	Pfund	Pfund	
Boghead Cannel	13 334	—	715	733,3	—	—
Newcastle	9 833	—	1426	98,3	60	—
Wigan Cannel	10 850	—	1332	218,3	161,6	—
Lochgelly	8 331	—	1245	225	340	—
7/8 desgl. + 1/8 Boghead	9 055	—	1200	400	170	—
9/10 „ + 1/10 „	9 050	—	1205	335	290	—
11/12 „ + 1/12 „	9 750	—	1240	227	270	—
Pelton Main (Durham)	9 500	—	1540	112,5	112,5	—
3/4 desgl. + 1/4 Boghead	12 800	—	1366	206,6	116,6	—
Lismahago Cannel I.	11 681	461	1091	594	4,5	87,5
desgl. II.	9 878	483,5	1064	603	4,5	85
Ramsay's Newcastle Cannel	9 016	410	1435	295	6,7	93,3
Derbyshire deep seam	9 400	300	1335	219	179	207
Wemyß Cannel I.	10 976	551	1124,5	224	—	340
desgl. II.	10 192	528	1188	197	—	327
Wigan Cannel	9 408	338	1326	250	—	326

Im Durchschnitt soll man nach derselben Quelle (S. 623) erhalten:

	Theer	Ammoniakwasser
Ueberhaupt	4 bis 6 Proc.	6 bis 10 Proc.
Aus englischen Kohlen	4 „ 5 „	6 Proc. von 1 bis 8° Bé.
Aus schlesischen Kohlen	5 „ 6 „	9 „

[1]) Nach Muspratt-Stohmann's Chemie, 3. Aufl. IV, 624.

orschläge zur Vergrößerung der Menge oder Verbesserung der Qualität des Theers bei der Leuchtgasfabrikation.

Wir haben oben gesehen, daß sowohl die Quantität als auch die Qualität s Theers verschieden sind je nach der Beschaffenheit der Kohle und der Destiltionstemperatur, jedenfalls auch nach dem in der Retorte herrschenden Drucke ıd der Schnelligkeit, mit der die Gase entwickelt und aus der Retorte abgeführt erden. Alle diese Bedingungen müssen aber in erster Linie dem Ziele der uchtgasfabrikation angepaßt werden; das heißt, man muß suchen, so viel und so ites Gas wie möglich zu bekommen, wobei der Theer herauskommt, wie es hen mag. So war es selbst zu der Zeit, als die Nebenproducte beinahe die nzen Kosten bezahlten, und jetzt wo Theer und Ammoniak so stark entwerthet ıd, kann es durchaus nicht anders sein. Immerhin ist es vielleicht thunlich, wisse Verfahren einzuführen, durch welche die Ausbeute an Theer und dessen ualität verbessert werden, und die folgenden Vorschläge sind in dieser Absicht macht worden.

H. Aitken (Engl. Pat. 4644, 1883) glaubt, daß die große Menge Feuchtigt in gewissen Arten Kohle, Schiefer und Braunkohle (eigentliche Steinkohle thält nicht viel Feuchtigkeit) den Koks zu porös und leicht macht und zu viel von mechanisch mit fortreißt. Er trocknet daher die Kohle in einem Thurme rch Einsaugen oder Durchblasen von heißer Luft oder heißen Feuergasen. Die behandelte Kohle soll viel dichteren und schwereren Koks, mehr Gas und hr Benzol-haltigen Theer geben. (Wenn auch dieses Verfahren vielleicht bei r feuchten Materialien gute Resultate geben mag, so würde er doch sicher für meisten gewöhnlichen Fälle zu theuer sein.)

Ein Pariser, N. A. Hélouis, augenscheinlich begeistert durch das Studium Untersuchungen von Berthelot und anderen großen Chemikern, aber ohne l Rücksicht auf gewöhnliche technische Praxis, erhielt vorläufigen Schutz (Engl. t. 5142, 1883) auf ein Verfahren, basirend auf der „rationellen und permenten Erzeugung von Acetylen". Man soll dies erreichen 1) durch eine timmte, nie die Rothgluth überschreitende [!] Temperatur in den Retorten; durch die permanente Wirkung eines Stromes von überhitztem Gas und asserdampf, welcher während der ganzen Destillationszeit in die Retorten eineitet wird; 3) dadurch, daß man einen Druck von nur 1/3 Atmosphäre in den torten unterhält. Auf diesem Wege soll Acetylen, der (rein hypothetische!) zeuger des Benzols, fortwährend gebildet werden, während das Benzol selbst r der Condensation zu complicirteren Carbureten, welche weniger werthvolle hweröle bilden, bewahrt wird.

Heußer (D. R.-P. 24 758), ebenfalls ausgehend von rein theoretischen trachtungen über die „condensirende" Wirkung der Säuren, des Chlorıls u. s. w., glaubt im Stande zu sein, nach Belieben Kohlenwasserstoffe von

niedrigerem Siedepunkt zu erhalten, indem er Chlor und Chlorwasserstoffgas in die Gasretorten einführt und höher siedende Kohlenwasserstoffe durch Mischen der Kohle mit Chlorzink, mit oder ohne Beimischung von Theer oder Theerölen, gleichfalls unter Einleiten von Salzsäuredampf in die Retorten während der trockenen Destillation. Es scheint unnöthig, dieses Verfahren zu kritisiren.

Byrom, Wigan u. Bennet (E. P. 3736, 1884) wollen die verschiedenen Destillationsproducte aus der Retorte entfernen, ehe sie sich mit einander vermischen, um die Kosten des Umdestillirens zu vermeiden. Dies soll dadurch geschehen, daß man die Retorte auf ihrem höchsten Punkte mit einer Anzahl von Oeffnungen versieht, deren jede mit einem nach unten gewendeten Knierohr versehen ist, welche Röhren genügend lang zur Condensation der Flüssigkeit sind; die Gase werden durch einen Exhaustor abgesaugt. — Wenn dieser Vorschlag überhaupt durchführbar wäre, so würde er augenscheinlich mehr für die Destillation von Schiefer oder Braunkohle auf Paraffinöl, als auf die von Steinkohle zur Leuchtgasdarstellung passen.

Kunath[1]) erblickt die Ursache des Dickwerdens von Theer nicht nur in der Gegenwart von mechanisch mit dem Gas übergerissenem Kohlenstaub, sondern besonders auch in einer localen Ueberhitzung des Gases. Man soll dünneren Theer erhalten, wenn man die Retorten mit möglichst viel Kohlen beschickt und auf diesem Wege den Gasraum und die Berührungsfläche verkleinert.

Weiterhin werden wir noch verschiedenen anderen Versuchen zur Verbesserung der Qualität des Theers oder Vermehrung der Menge seiner werthvolleren Bestandtheile durch eigenthümliche Behandlung in den Gasretorten oder später begegnen.

Vorschläge zur Darstellung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Kohle oder Kohlengas ohne Rücksicht auf den Leuchtwerth des Gases.

Einige der hier zu beschreibenden Verfahren gehen davon aus, die Kohle von vornherein in einer zur Gewinnnng von mehr Benzol etc. tauglichen Weise zu behandeln; andere davon, dem nach gewöhnlicher Weise fabricirten Leuchtgase durch besondere Behandlung die darin in Dunstform suspendirten oder geradezu als Dampf darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe zu entziehen.

Es giebt einige ältere Vorschläge zur Destillation von Steinkohlen speciell für Theerdarstellung (Barlow 1862 u. A. m.). Thenius[2]) schlug schon vor vielen Jahren die Anwendung von überhitztem Wasserdampf zu diesem Zwecke vor. Wir werden indessen wesentlich die neueren in dieser Richtung gemachten Erfindungen behandeln.

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1885, 1893. [2]) Wagner's Jahresb. 1865, 738.

Gewinnung der im Leuchtgase suspendirt enthaltenen Theerbestandtheile.

Gewöhnliches Leuchtgas enthält stets ziemlich viel Theerbestandtheile in rm feinster Tröpfchen oder auch als wirkliche Dämpfe. Zum Theil verdichten h diese schon von selbst in den Gasleitungen, und werden sowohl in den Gasbriken selbst als in den „Siphons" der Stadtleitungen als Oele oder als Ausscheidungen von festem Naphtalin wahrgenommen. Diese Oele sind von Gasch[1]) tersucht worden; es destillirten über 3 bis 6 Vol.-Proc. bis 100°, 5 bis 8 Proc. n 100 bis 130°, 5 bis 15 Proc. von 130 bis 150°, 19 bis 36 Proc. von 50 bis 180°, im Ganzen bis zum Auftreten von Naphtalin 47 bis 76 Proc. ie enthalten zahlreiche Schwefelverbindungen, die unter 100° siedenden Schwefelhlenstoff, darüber wahrscheinlich Mercaptane. Eine genauere Untersuchung eser Oele, welche wohl bis jetzt nirgends systematisch gesammelt werden, steht ch aus.

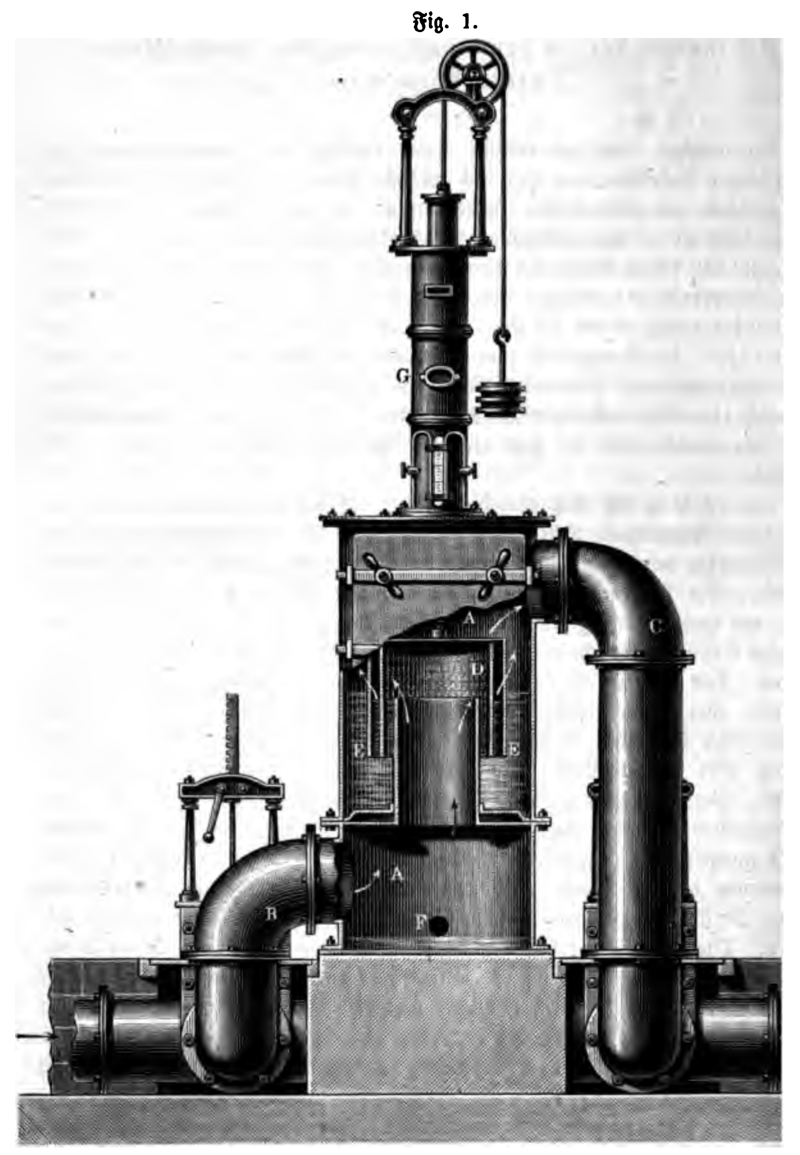
Sehr erheblich läßt sich aber die Menge des Theeres steigern, wenn man e zu seiner Abscheidung nicht genügende Wirkung der Luftcondensation und der oks-Scrubber durch Apparate verstärkt, welche vollkommener als die letzteren ngiren. Ein solcher Apparat ist derjenige von Pelouze und Audouin[2]), elcher mit großem Erfolge in Paris arbeitet; daß ihnen übrigens das Verdienst r ersten Erfindung durchaus nicht zukommt, hat Colladon[3]) überzeugend nachwiesen. Das Princip des Verfahrens basirt darauf, daß durch bloße Abkühlung möglich aller Theer condensirt werden könne, weil derselbe in Form höchst ner flüssiger Tröpfchen in dem Gase mechanisch suspendirt bleibt. Ein Theil rselben wird in den Koks-Scrubbern, aber nur sehr unvollständig, zurückhalten. Ganz anders verhält es sich, wenn man das Gas durch enge Oeffngen ausströmen läßt, denen gegenüber breite Flächen placirt sind, über welche h das ausgeströmte Gas wieder ausbreiten muß. Die feinen flüssigen Theiln kommen dadurch sowohl unter einander als auch mit festen Körpern weit ehr in Berührung, sammeln sich in größeren Tropfen und werden so zurückhalten. Die Ausführung dieses Princips wird durch Fig. 1 (a. f. S.) erläutert. as Gas muß durch ein Gefäß *A* passiren, in welches es durch das Rohr *B* aströmt und welches es durch *C* wieder verläßt. Im Inneren von *A* befindet h eine cylindrische Glocke *D*, der eigentliche Reinigungsapparat, welche in dem draulischen Theerverschlusse *E* schwimmt, so daß das Gas aus *B* nur durch

---

[1]) Journ. f. Gasbeleucht. 1873, 65. Wagner's Jahresber. 1873, 914. [2]) Compt. nd. 76, 264, 928. Dingl. Journ. 209, 307. Wagner's Jahresber. 1873, 887, 920. ourn. f. Gasbeleucht. 1873, 363. Neuere Gestalt des Apparates in Wurtz, Mat. lor. p. 20. Schilling, Handb. der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl. (1879), . 338. Chemiker-Zeitung 1880, S. 130. [3]) Compt. rend. 77, 819. Wagner's ahresber. 1873, 888.

die durchlöcherten Wände von *D* nach *C* gelangen kann. Der Mantel n
besteht aus drei concentrischen, je $1^1/_2$ mm von einander im Lichten entfe

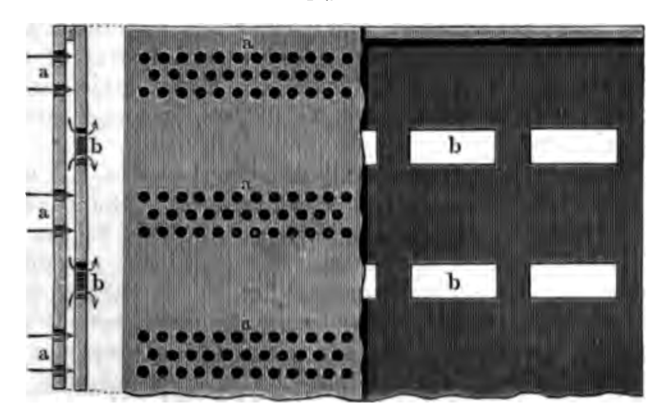
Fig. 1.



Messingplatten, welche von vielen Löchern durchbohrt sind. Die Löcher *a a*
Fig. 2) sind $1^1/_2$ mm weit, in je drei Reihen angeordnet, und so gegen ei
versetzt, daß die Gasstrahlen, welche durch die Löcher der innersten Platte st

auf massive Stellen der zweiten Platte treffen, dort abgelenkt werden und durch die Löcher der zweiten Platte strömend wiederum auf volle Stellen der dritten Platte treffen, aus welcher sie endlich in den oberen Raum von *B* entweichen können. Da sich übrigens herausgestellt hat, daß sich die Löcher namentlich der zweiten Platte leicht durch Theer verstopfen, so hat man, wie Fig. 2 zeigt, in letzterer die engen Löcher *a* durch größere rechteckige Oeffnungen *b* ersetzt; auch hat man zuweilen die Löcher durch verticale, sich weniger leicht verstopfende Schlitze zu ersetzen gesucht. Der sich durch den Stoß an den Platten condensirende Theer fließt in das Theerbad *E*, läuft dort über und bei *F* ab. Da man natürlich in dem Apparate einen gewissen Druckverlust erleidet, so muß man das vorher gut abgekühlte Gas unter einem gewissen Ueberdrucke (40 bis 45 mm) durchströmen lassen, welcher durch den belasteten Regulator *G* selbst-

Fig. 2.



thätig constant erhalten wird. Im Jahre 1876 hatte man in Paris acht solcher Condensatoren im Betriebe und erhielt dort zu Ternes aus je 1000 cbm sehr gut abgekühltem Gase noch 9 kg Theer, zu La Villette aus je 1000 cbm weniger gut gekühltem Gase sogar 72 kg Theer und 16 l Gaswasser mit 80 g Ammoniak im Liter. Der Theer ist viel leichter als der gewöhnliche, und enthält statt 3 bis 5 Proc. Leichtöle deren 20 Proc.

Der Apparat von Pelouze und Audouin wird in vielen französischen Gasfabriken angewendet und ist auch in Deutschland mit Erfolg versucht worden, hat aber nach Schilling nicht eigentlich in die Praxis eindringen können. Sein Princip ist gewiß richtig, und der Effect ein ganz überraschender; aber die praktische Schwierigkeit der leichten Verstopfung der Löcher ist noch nicht ganz beseitigt, und es ist doch wohl fraglich, ob die Mehrausbeute an Theer nicht durch die sicher eintretende Einbuße an Leuchtkraft des Gases aufgewogen wird.

Gewinnung des im Leuchtgase dampfförmig enthaltenen Benzols.

Daß im Leuchtgas viel Benzoldampf enthalten ist, und seine Leuchtkraft wesentlich mit davon abhängt, ist längst bekannt. Nach den ausgedehnten Versuchen der Pariser Gasgesellschaft (S. 20) ist bei den verschiedenen Kohlensorten der Gehalt des Leuchtgases ziemlich constant auf 1 cbm Gas 30 g Benzol und 9 g Toluol und Homologe, dem Volum nach etwa 1,05 Vol.-Proc., neben 2,5 bis 4,8 Vol.-Proc. fetter „schwerer" Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Acetylen ꝛc.). Das Benzol ꝛc. scheidet sich bei der Abkühlung des Gases auf — 70° fast vollständig ab, während die anderen Kohlenwasserstoffe zurückbleiben. Hiernach können wir folgende Rechnung anstellen: 1000 kg trockene Kohle geben etwa 300 cbm Gas, welche 11,7 kg Benzol und Toluol enthalten. Daneben entstehen etwa 50 kg Theer, aus denen man etwa 0,5 kg Benzol ꝛc. gewinnen kann. Im Leuchtgas wäre also 23mal so viel Benzol und Homologe desselben enthalten als in dem aus derselben Kohlenmenge gleichzeitig gebildeten Theer, und liegt hierin allerdings ein Sporn, das Benzol direct aus dem Leuchtgas zu gewinnen.

S. Mellor (E. P. 5604, 1882) will Benzol, Toluol u. s. w. dadurch erhalten, daß er Leuchtgas einem Druck von vier Atmosphären und darüber unterwirft, wodurch jene Kohlenwasserstoffe in flüssiger Form abgeschieden werden sollen. Dieser Vorschlag ist augenscheinlich unpraktisch, wenn er sich auf gewöhnliches Steinkohlenleuchtgas beziehen soll. Aber es sieht anders aus, wenn wir das „reichhaltige" Gas in Betracht ziehen, das aus Petroleum, fetten Oelen ꝛc. dargestellt und auf mehrere Atmosphären comprimirt wird, um Eisenbahnwagen und dergleichen zu erleuchten. In diesem Falle tritt von selbst eine Condensation von Flüssigkeit ein, und man braucht nur daran zu denken, daß im Jahre 1825 Faraday das Benzol in aus comprimirtem Oelgas condensirter Flüssigkeit entdeckte. Greville Williams (E. P. 4663, 1884) behandelt solche Flüssigkeiten in folgender Weise. Sie werden destillirt, und alles unter 65,5° Siedende wird verworfen. Eine zweite Fraction wird zwischen 65,5° und 87,5°, eine dritte oberhalb 87,5° aufgefangen. Um Benzol und seine Homologen aus diesen Destillaten abzuscheiden, unterwirft man sie der Wirkung von verdünnter Salpetersäure (nämlich auf 100 Raumthle. 50 Raumthle. käufliche Salpetersäure und 50 Thle. Wasser), oder einer Mischung von Natriumnitrat und Schwefelsäure (auf 100 Liter Oel 19 kg käuflicher Chilisalpeter, 21,8 kg englische Schwefelsäure und 24½ Liter Wasser). Die Mischung wird dann in einer Steinzeugblase mit Salzglasur vermittelst eines Dampf- oder Wasserbades destillirt, wobei Benzol und seine Homologen leicht übergehen, während die Olefine in Verbindungen, die im Rückstande bleiben, verwandelt werden. Die diesem Vorschlage zu Grunde liegenden wissenschaftlichen Principien sind von Greville Williams in Chemical News 49, 197 erörtert worden. Er fand, daß die bei der Darstellung von „Pintschgas" erhaltene Flüssigkeit 24,6 bis 65,6 Proc. Benzol und Toluol enthielt, je nach ihrem specifischen Gewicht, wel-

ches von 0,760 bis 0,850 schwankt. Man darf nicht übersehen, daß ein Verfahren, welches die Destillation bei Gegenwart großer Mengen von freier Salpetersäure und mithin die Anwendung von Steinzeugblasen nothwendig macht, sehr unbequem sein wird.

Armstrong hat ebenfalls die aus Pintschgas und anderem Oel- oder Petroleumgas bei der Compression abgeschiedenen Flüssigkeiten untersucht[1]). Diese im Handel „Hydrocarbon" genannten Flüssigkeiten sind fast frei von Paraffinen; sie bestehen im Wesentlichen aus Benzol und Toluol, die bis 50 Proc. davon ausmachen, dann aus den im Steinkohlentheer vorkommenden Dimethyl- und Trimethylbenzolen, Naphtalin, den Kohlenwasserstoffen der Olefin- und Pseudo-Olefinreihe (Aethylen, Propylen, Amylen, Hexylen, Heptylen) und der Pseudo-Acetylenreihe (Crotonylen, Dimethyläthan und Isoallyläthylene). Dieses „Hydrocarbon", welches etwas weniger als eine Gallone (4,54 l) auf 1000 Cubikfuß des comprimirten Gases ausmacht, wird nicht von den Theerdestillationen verwendet, weil das Benzol und Toluol zu schwer rein abzuscheiden sind, sondern geht nach Belgien, wo es zur Firnißfabrikation Verwendung finden soll. — Ganz verschieden hiervon ist der aus dem Oelgas vor seiner Aufsammlung im Gasbehälter sich absetzende Theer, welcher etwa 5 Gallonen (22,7 l) auf 1000 Cubikfuß Gas ausmacht; er enthält weder saure noch basische Bestandtheile und wenig oder keine Benzol-Kohlenwasserstoffe, sondern meist nur unzersetzte Petroleum-Kohlenwasserstoffe.

Außer der Compression hat man auch Abkühlung auf sehr niedrige Temperatur zur Condensation von Kohlenwasserstoffen aus Leuchtgas vorgeschlagen; aber die Einwürfe gegen ein solches Verfahren, wenn es in die gewöhnliche Leuchtgasfabrikation eingeschaltet werden sollte, liegen offen zu Tage.

Eine andere Reihe von Vorschlägen betrifft die Extraction der in gewöhnlichem oder speciell dazu dargestellten Steinkohlengas suspendirten oder in Dampfform enthaltenen Theilchen von Kohlenwasserstoffen dadurch, daß man das Gas durch flüssige Absorptionsmittel für diese Substanzen streichen läßt. Schon vor vielen Jahren (1859) ließ A. Vogel[2]) Leuchtgas durch Rüböl streichen, welches dadurch 20,5 Proc. an Gewicht und sehr viel an Leuchtkraft zunahm, während diejenige des Gases angeblich nicht gelitten habe. Letzteres ist kaum glaublich; man nimmt heute allgemein an, daß die Leuchtkraft des Gases großentheils von der Gegenwart an Benzoldampf herrühre, nachdem die Ergebnisse Berthelot's[3]) in dieser Richtung durch viele spätere Untersuchungen von Frankland u. A. bestätigt worden sind. Aber wenn dies der Fall ist, so kann die Extraction des Benzols den Werth des Leuchtgases in höherem Grade verringern, als der des gewonnenen Benzols beträgt, wenn man die Kosten des Verfahrens von letzterem abzieht. Man hat vorgeschlagen, die aus dem Gase weggenommenen Kohlenwasserstoffe durch „Carburiren" mit den Dämpfen von Ligroin u. s. w. zu ersetzen; aber eine ausgedehnte Anwendung

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 462; Armstrong & Miller, Journ. Chem. Soc. 49, 74. [2]) Dingler's Journ. 153, 164. [3]) Compt. rend. 84, 571.

dieses Verfahrens ist kaum durchzuführen, und es ist auch nicht wahrscheinlich, daß man mit solchem geringhaltigen Gase dieselbe Wirkung wie mit „Wassergas“ nach dem Princip des Glühlichts erhalten könnte, nämlich durch Einführung einer festen Substanz, wie Platina, Magnesia, Zirkon und dergleichen in die Flamme, um diese zum Weißglühen zu bringen und dadurch Licht zu erzeugen; denn ein so armes Gas giebt eben auch nicht genügend Hitze für eine solche Wirkung ab. Diese Beraubung des Gases an einem seiner werthvollsten Bestandtheile ist der große Fehler aller der Verfahren zur Ausziehung von Benzol aus gewöhnlichem Leuchtgas. Daß die lichtgebenden Bestandtheile des letzteren fast vollständig entfernt werden, wenn man das Gas durch schweres Mineralöl streichen läßt, wurde 1868 von Cusiter bemerkt, aber seine Beobachtungen wurden erst 1874 und in einem sehr engen Kreise bekannt[1]).

Während Vogel augenscheinlich nicht auf die Darstellung von Benzol für sich abzielte, war dies die Absicht eines Patentes von Caro, A. Clemm, K. Clemm und Engelhorn (E. P. 17. Februar 1869), welches zur Zeit einer enormen Versteigerung des Benzols entnommen wurde. Sie brachten das Gas in Berührung mit hoch siedenden Oelen, wie Petroleum, Paraffinöl, oder fetten Oelen und trennten das absorbirte Benzol und Toluol durch spätere fractionirte Destillation von dem absorbirenden Oele, welches dann wieder von Neuem verwendet werden konnte. Dieses Verfahren konnte sich nicht lange halten, da es durch das Fallen der Benzolpreise und die von ihm unzertrennliche Verminderung des Gaswerthes nicht lohnend wurde.

Im Jahre 1875 patentirte J. Barrow die Anwendung von künstlicher Kälte zur Ansammlung der Dämpfe von Auflösungsnaphta, die bei der Verarbeitung des Kautschuks abgegeben werden, indem er sie dann durch Oel absorbiren ließ.

1882 wurde Caro's Idee wieder aufgenommen, zuerst von J. Hardman (E. P. 4312, 1882), welcher den Proceß schon in der Gasretorte selbst anfangen ließ, indem er bei sehr niedriger Temperatur destillirte, um mehr Benzol und dessen Homologen zu erzeugen. Er trennt diese dann von dem Gas durch Condensationsapparate, welche mit Anthracenöl oder anderen schweren Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Nach dieser Behandlung taugt das Gas nicht mehr zur Beleuchtung, sondern nur noch zur Heizung. — Wir begegnen hier der Idee, daß die Gasfabrikation als ein untergeordneter, dagegen die Benzoldarstellung als der hauptsächliche Proceß betrachtet, und schon durch eine specielle Behandlung der Kohlen gefördert werden soll.

Auf ganz ähnlichem Boden bewegt sich G. E. Davis (E. P. 5717, 1882, und 4468, 1883). Er will für jede einzelne Kohlensorte auf experimentellem Wege die Minimaltemperatur ermitteln, bei welcher sie die Maximalmenge Benzol liefert, ohne daß Paraffine entstehen. Diese Temperatur muß unterhalb der bei der gewöhnlichen Leuchtgasfabrikation eingehaltenen sein, und man wird pro Tonne Kohlen nur 7000 bis 8000 Cubikfuß Gas erhalten. Vor dem Eintragen in die Retorten soll die Kohle mit etwas concentrirtem Rückstand vom

[1]) Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 432.

)estilliren des Gaswassers befeuchtet werden, welcher Rhodanammonium enthält; ierdurch wird die Temperatur der Retorte erniedrigt und mehr Ammoniak er= alten. Das Gas wird dann mit Wasser gewaschen, welches vorher erwärmt t, um weniger Kohlenwasserstoffe und Schwefelwasserstoff zu condensiren. Dann ißt man es durch eine schwache Säure oder eine andere Substanz streichen, elche das Ammoniak zurückzuhalten vermag und reinigt es dann nach der in en Gasfabriken üblichen Weise von Cyan= und Rhodanverbindungen, sowie von Schwefelwasserstoff, jedoch von letzterem nur unvollständig, da ein Theil desselben äter gebraucht wird. Nun kommt die uns hier am meisten interessirende Ope= ation. Das Gas wird durch ein niedrig siedendes Kohlenwasserstofföl geleitet, ei niedrigst möglicher Temperatur, welche durch eine Eismaschine oder aber durch lusdehnung des Gases und vorangegangene Compression und Abkühlung erzeugt ird. Dadurch verliert es den größten Theil seiner Leuchtkraft und kann nur och als Heizgas (unter den Retorten) gebraucht werden. Hierbei wird der vor= er darin gelassene H_2S zu SO_2 verbrannt. Die Verbrennungsproducte werden n Berührung mit Ammoniakgas oder kohlensaurem Ammoniak gebracht, welches urch Erhitzen des früher erhaltenen Ammoniakwassers gebildet wird; dabei ent= teht schwefligsaures Ammoniak, welches theilweise durch die überschüssige Luft zu chwefelsaurem oxydirt wird. Davis will auf diesem Wege aus einer Tonne kohlen bei etwa 650° 16 Gallonen (circa 80 kg) Theer, 37 Gallonen (circa 70 Liter) Ammoniakwasser, 5 kg Schwefel, 640 kg Koks und 7000 Cubikfuß = 200 cbm) Gas erhalten haben, welches 4 Gallonen (= 18 Liter) 90 proc. Benzol abgab. Das restirende Gas kann zur Heizung der Retorten, oder nach em „Carburiren" zur Beleuchtung dienen.

Eine genaue Beschreibung von Davis' Verfahren und Analyse des dabei :haltenen Rohbenzols giebt er selbst [1]). Er giebt zu, daß der Verlust an dem ır Absorption benutzten Oele größer als erwartet ist, und daß das Verfahren ur bei einem gewissen Preise für Benzol, etwa 4 oder 5 sh. pro Gallone, lohnt, elcher Preis damals galt, aber heute völlig außer Frage steht. Es ist übrigens ar, daß gerade eine weitere Verbreitung des Processes den Preis des Benzols hnehin hätte zum Fallen bringen müssen. Bei der Discussion über den Proceß am es heraus, daß man zur Heizung der Gasretorten sämmtliches erzeugtes Gas nd darüber hinaus noch 50 kg Koks pro Tonne der vergasten Kohle verbraucht. Eine Zukunft kann man mithin dem Davis'schen Verfahren für absehbare Zeit aum versprechen.

E. Drew (E. P. 5039, 1883) schlug gewisse mechanische Einrichtungen ur Behandlung des Gases mit Schweröl vor. Dieses Patent, sowie ein anderes esselben Erfinders (E. P. 5505, 1883), in dem er die Behandlung des Gases nit Schweröl in stark comprimirtem Zustande vorschlug, sind verfallen.

Levinstein [2]) hebt hervor, daß das auf diesem Wege, d. h. Vergasung für iesen speciellen Zweck und Condensation durch ölige Absorptionsmittel, aus Kohlen zu gewinnende Benzol 30 mal so viel ausmacht als das auf gewöhnlichem Wege erhaltene, bei welchem man das meiste Benzol im Gase läßt und nur das im

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 522. [2]) Ibid. 1883, p. 217.

Theer enthaltene gewinnt. Das durch das neue Verfahren erhaltene Benzol ist jedoch nicht so leicht nitrirbar wie das aus dem Theer gewonnene.

Während im Falle von gewöhnlichem Leuchtgas es ein zweifelhafter Vortheil ist, ihm seinen werthvollsten Licht-gebenden Körper, das Benzol, zu entziehen und dadurch seinen Werth sehr zu verringern, und während zur Zeit die Destillation von Kohlen zur Gewinnung von Benzol als Hauptproduct durchaus unlohnend ist, scheint es eine viel mehr versprechende Idee, das als Nebenproduct bei der Koksfabrikation erhaltene Gas (siehe weiter unten) einer ähnlichen Behandlung zur Extraction des Benzols zu unterwerfen, anstatt das letztere nur als Brennmaterial zur Heizung der Koksöfen zusammen mit der Hauptmenge des Gases zu verwenden. Augenscheinlich kann in diesem Falle das Benzol als reiner Gewinn angesehen werden, denn die Gase sind auch nach seiner Entfernung mehr als hinreichend zur Heizung der Koksöfen. Diese Idee ist von Carvès (E. P. 15920, 1884) für seine eigenen, später zu beschreibenden Koksöfen ausgeführt worden[1]). Er wendet zur Absorption des Benzols aus seinen Rückstandsgasen die schweren Theile des Oeles an, welches durch Destillation des aus seinen Oefen erhaltenen Theers gewonnen wird. Das Gas muß zuerst durch Wascher (Scrubber) gehen, bestehend aus aufrechten, mit Kieseln oder Quarzbrocken gefüllten Cylindern, über welche das Oel herabfließt. Von hier geht das Gas in einen oder zwei Waschkästen, deren untere Abtheilung wiederum mit Schweröl gefüllt ist und mit der oberen Abtheilung durch sehr viele kleine Röhren in Verbindung steht, welche von der Scheidewand ausgehen und in das Oel eintauchen, so daß das oben eintretende Gas, welches eingesaugt oder durchgepreßt wird, in diesen Röhrchen nach abwärts und in Blasen durch das Oel geht. Mehrere dieser Waschkästen arbeiten zusammen und sind in der Art mit einander verbunden, daß das Oel von dem ersten abwärts nach dem zweiten, von diesem nach dem dritten und so weiter bis zu dem letzten fließt, während das Gas zuerst in den niedrigsten Kasten eintritt und allmälig bis in den höchsten geht, von wo es zur Verbrennung nach den Oefen geleitet wird. Das aus dem untersten Kasten ausfließende Oel dient dann noch zur Sperrung der Cylinderscrubber, so daß die an Benzol reichsten Gase in Berührung mit dem schon früher beinahe mit Benzol gesättigten Oel kommen, während das beinahe erschöpfte Gas mit frischem Oel in Berührung kommt. Um das Benzol von dem Schweröl zu trennen, wird das Gemisch in einer durch eine Dampfschlange oder von außen durch Kohlenfeuer oder Koksofengas geheizten Blase so lange destillirt, bis es abgetrieben ist, während das Schweröl zurückbleibt und von Neuem in den Scrubbern und Waschkästen benutzt wird.

Auch auf anderem Wege hat man versucht, das Benzol aus Steinkohlengas zu extrahiren, nämlich indem man es durch Salpetersäure, oder eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure leitet. Dies wurde schon 1863 von Leigh patentirt, aber ohne praktischen Erfolg. Das Verfahren wurde von J. A. Kendal von Neuem aufgenommen (Ver. St. Patent 252473, 1882). Er läßt das Gas

[1]) Ein ganz ähnliches Patent ist später von J. Coates genommen worden (E. P. 11202, 1885).

zuerst durch starke Schwefelsäure gehen, um ihm die ungesättigten Fett-Kohlenwasserstoffe zu entziehen, welche die Nitrirung des Benzols erschweren würden. Zur Bewerkstelligung der letzteren folgt nun eine Passage durch eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure. Hierbei kann man die Bildung von Dinitrobenzol nicht vermeiden, und Kendall ging daher gleich davon aus, dieses als Hauptproduct darzustellen. Augenscheinlich war dies aber nicht lohnend, denn eine Modification des Verfahrens (D. R.-P. 24 318) soll die vorgängige Entfernung der ungesättigten Fett-Kohlenwasserstoffe unnöthig machen. Man soll nämlich das Gas durch einen Ueberhitzer leiten, bestehend aus theilweise mit Koks oder Holzkohle gefüllten und auf Rothgluth erhitzten Metallröhren. Der Gasstrom wird durch ein Ventil oder eine Gasuhr so regulirt, daß für ein gegebenes Gewicht Gas ein Maximum von Benzol erzeugt wird. Man ermittelt dies, indem man eine abgemessene Probe durch ein Gefäß leitet, welches eine Mischung von 1 Thl. starker Salpetersäure und 5 Thln. starker Schwefelsäure enthält, bis zu dem Punkte, daß ein Farbenwechsel die Sättigung der Säure mit Benzol anzeigt. Das gebildete Dinitrobenzol wird mit Wasser ausgefällt, getrocknet und gewogen. Diese Probe wiederholt man, bis die besten Verhältnisse für den gegebenen Fall ermittelt worden sind. So wurden z. B. gute Resultate erhalten, als man 8000 Cubikfuß Gas pro Stunde durch neun gußeiserne Röhren von 20 cm Weite streichen ließ, von denen jede auf eine Länge von 3 m der Erhitzung ausgesetzt war. Die Ueberhitzung vermindert den Leuchtwerth des Gases, soll aber die Menge des Gases um 5 bis 40 Proc. vermehren und das Gas zur directen Production von Nitrobenzol oder Dinitrobenzol ohne vorgängiges Waschen mit concentrirter Schwefelsäure tauglich machen. — Kendall's Verfahren ist im Großen von Sadler u. Co. in Middlesborough ausgeführt worden, welche Firma die dadurch erhaltenen Producte auf der Erfindungsausstellung in London 1885 zeigte [1]). Sein augenscheinlicher Nachtheil ist der, daß das meiste Benzol als Dinitrobenzol erhalten wird, welches in der Fabrikation von Anilinfarben nur sehr beschränkte Verwendung findet.

B. Theer (und Ammoniak) als Nebenproducte der Koksfabrikation.

Wir haben oben (S. 8) gesehen, daß vor mehr als hundert Jahren von Stauf ein einigermaßen erfolgreicher Versuch zur Gewinnung des bei der Verkokung von Steinkohle entstehenden Theers gemacht wurde. Es kann nicht Wunder nehmen, daß dies bald in Vergessenheit gerieth; denn erstens muß man bald bemerkt haben, daß damals für Steinkohlentheer keine lohnende Verwendung bestand, und zweitens wurde sehr wahrscheinlich dabei schlechterer Koks gemacht.

Lange nachdem man die Gewinnung von Theer und Ammoniak als eine sehr werthvolle Beigabe der Leuchtgasfabrikation erkannt hatte, glaubte man bestimmt, daß auf diesem Wege nur ein minderwerthiger Koks, ähnlich dem Retortenkoks der Gasfabriken, erhalten werden könnte, und daß der für hüttenmännische Zwecke,

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 475.

ganz besonders für Hohöfen, bestimmte Koks sich nur in „Bienenkorb"-Oefen oder etwas der Art darstellen lasse, wo man nicht durch Vorrichtungen zur Behandlung der Gase oder der daraus condensirbaren Producte gehindert würde. Allerdings war schon seit längerer Zeit erwiesen worden, daß wenigstens die brennbaren Gichtgase der Koksöfen zu etwas Lohnenderem dienen könnten, als dazu, die benachbarten Halden bei Nacht zu erleuchten, und die verbesserten Koksöfen von Appolt, Smet, Coppée u. A. m. sind seit 30 Jahren in Deutschland, Belgien und Frankreich allgemein angewendet worden, während in England nichts den Glauben der Hohofen-Männer an die Unfehlbarkeit des Bienenkorbofens erschüttern konnte. Aber selbst auf dem Continente glaubte man, daß zwar die Gichtgase sehr vortheilhaft zur Erzeugung der Hitze zur trockenen Destillation der Kohle verwendet werden könnten, daß aber jeder Versuch, dabei Theer und Ammoniak zu condensiren, nothwendiger Weise die Qualität der Kokes schädigen müsse. Erst in neuester Zeit ist dieser Glaube gründlich erschüttert worden.

Man schätzt die in Großbritannien zur Koksfabrikation verbrauchten Kohlen auf 11 bis 12 Millionen Tonnen jährlich, gegenüber höchstens 10 Millionen, welche zur Leuchtgasfabrikation destillirt werden. Die Menge der bisher weggeworfenen flüchtigen Nebenproducte der Koksfabrikation beläuft sich auf etwa 2 Millionen Tonnen im Jahr. In den Vereinigten Staaten wurden im Jahre 1885 nach amtlichen Ausweisen 5 106 696 short tons = über 4½ Millionen Tonnen Koks fabricirt, fast ganz in Bienenkorböfen, und bisher ohne jede Gewinnung von Theer und Ammoniak. Allerdings werden wir sehen, daß der Theer, welcher in den in Großbritannien als fast allgemeiner Typus eingeführten Bienenkorböfen erzeugt werden kann, eine von dem Gasretortentheer ganz verschiedene Substanz ist, und daß es sehr fraglich ist, ob seine Ansammlung lohnt, aber die Sache steht ganz anders mit dem Theer aus den geschlossenen, auf dem Continent seit langem eingeführten Oefen, welcher normalem Gastheer so gut wie gleich steht. Dieser Unterschied in den Theeren kommt von zwei Umständen her: erstens davon, daß in den Bienenkorböfen und allen ihnen ähnlichen Oefen Luft in die Verkokungskammer eintritt, und zweitens davon, daß in diesen Oefen die Temperatur eine viel niedrigere als die in den geschlossenen Oefen und in den Gasretorten herrschende ist.

Wenn man von dem verfrühten Versuche Stauf's absieht, ist das Verfahren zur Gewinnung von Theer und Ammoniak als Nebenproducten der Koksfabrikation in Frankreich entstanden, und ist merkwürdig lange Zeit beinahe auf demselben Punkte stehen geblieben, bis beinahe plötzlich um das Jahr 1881 neues Interesse an diesem Gegenstande erwachte, und dasselbe mit fast fieberhafter Thätigkeit aufgenommen wurde, ganz besonders in Deutschland, dann auch in England, aber viel weniger in Frankreich selbst. Es scheint, daß der erste Apparat der Art von Knab aus St. Denis im Jahre 1856 zu Commentry construirt wurde [1]); aber die Condensation von Theer und Ammoniak aus seinen

---

[1]) Beschrieben in Armengaud's Génie industriel 1859, Aug., p. 71; Dingler's Journ. 1859, 154, 97. Vergl. für die folgenden geschichtlichen Notizen auch Gurlt, Bereitung der Steinkohlenbriquettes, S. 28; Hüssener, in Stahl und Eisen, 1883, S. 397, und W. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 603.

Oefen wurde erst später von Haupart und Carvès eingeführt. Den Hauptvortheil der Knab'schen Oefen sah man in dem Anwachsen des Koksausbringens von 54 oder 56 auf 62,55 Proc.

Knab's (oder vielmehr Haupart und Carvès') Priorität ist durch eine Anmerkung in Dingler's Journal (250, 524) bestritten worden, wonach schon 1854 fünfzig Pauwells-Dubochet'sche Koksöfen bei Saarbrücken in Arbeit gestanden hätten; aber Gurlt[1]) zeigt, daß damals in den Dubochet-Oefen zu Saarbrücken kein Theer erzeugt, und vielmehr alle Destillationsproducte zur Heizung der Verkokungskammer verbrannt wurden. Aus der Beschreibung der Pauwells-Dubochet-Oefen, welche Oechelhäuser 1860 zu La Villette bei Paris in Thätigkeit sah[2]), scheint hervorzugehen, daß sie damals schon seit längerer Zeit ausgezeichneten Schmelzkoks neben ziemlich armem Leuchtgas machten, welches mit dem reicheren Gase aus gewöhnlichen Gasretorten gemischt wurde. Die Temperatur in diesen Oefen war viel niedriger als in den Knab-Oefen. Theer und Ammoniak mußten dabei nothwendiger Weise condensirt werden, da das Gas für Leuchtzwecke verwendet wurde; in der That bemerkt E. A. Behrens, welcher später dieselbe Anlage beschreibt[3]), daß das Ausbringen an Theer dabei 4,67 Proc. betrug und daß derselbe viel leichter als Retortentheer und ärmer an Naphtalin und Phenolen war (die von ihm angegebene Zahl 1,2 für das specifische Gewicht scheint irrthümlich zu sein). Wie es scheint, wurden diese Oefen nur wegen des höheren Werthes des Koks (35 Frcs. gegenüber 20 Frcs. für Retortenkoks) eingeführt und sind in La Villette schon seit einiger Zeit aufgegeben worden.

Um dieselbe Zeit (1861) wurden von Jones und von Blackwell Patente entnommen, um durch einfache Vorrichtungen Theer und schwaches Ammoniakwasser beim Verkoken von Kohle in Haufen — wie man sich leicht denken kann, ohne irgend welchen Erfolg — zu gewinnen. Jones[4]) Verfahren ist von W. Smith beschrieben worden.

Knab's erster Ofen besaß nur Feuerzüge unter der Ofensohle, und wurde bedeutend verbessert von Carvès, unter dessen Leitung zu St. Etienne 88 Knab-Oefen gebaut wurden, welche aber später wieder eingingen. Carvès führte zu Commentry zuerst die Heizung der Oefen durch Seitenzüge außer den Sohlencanälen ein. Diese Oefen, wie sie 1862 in Arbeit standen, sind von Gaultier de Claubry beschrieben worden[5]). Die Gase und Dämpfe, welche aus den geschlossenen Koksöfen entwichen, wurden in eine durch Luft gekühlte Hydraulik geführt, wo Theer und Ammoniak sich condensirten, während die Gase fortdauernd durch Exhaustoren abgesaugt und zur Heizung der Koksöfen verwendet wurden, indem sie aus einem ringförmigen Brenner ausströmten, während Luft in dessen inneren Raum eintrat. Zur besseren Gewinnung der condensirbaren Producte ging das Gas zuerst durch mit Wasser gespeiste Koksscrubber und darauf durch eine Batterie von 500 senkrechten Bleiröhren von 10 mm Weite,

[1]) Brief an W. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 603. [2]) Dingler's Journ. 160, 394; Wagner's Jahresber. 1861, S. 674. [3]) Journ. f. prakt. Chemie 206, 277. [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 604. [5]) Bull. Soc. d'Encourag. 1862, p. 581.

welche von außen durch Wasser gekühlt wurden. Aus 100 Thln. Kohle soll man erhalten haben:

Groben Koks	70,00 Proc.
Kleineren Koks	1,50 „
Abfallkoks	2,50 „
Graphit	0,50 „
Theer	4,00 „
Ammoniakwasser	9,00 „
Gas	10,58 „
Verlust	1,92 „
	100,00 Proc.

Barré erwähnt 1863 7 t Ammoniakwasser und 7 t Theer aus 100 t Kohlen.

Die Knab-Carvès-Oefen führten sich allmälig etwas weiter ein. 1866 bis 1873 wurden 53 derselben zu Bessèges, und 1879 100 Oefen zu Terrenoire bei St. Etienne erbaut. Die Oefen zu Bessèges sind ausführlich von Angus Smith [1]) beschrieben worden, welcher mit großem Scharfblick dieses System sehr warm zu einer Zeit empfahl, wo in England es noch kaum irgend Jemand beachtet hatte.

Weitere Aufmerksamkeit wurde auf die Carvès-Oefen von H. Simon gelenkt, der darüber im Mai 1880 im Iron and Steel Institut einen Vortrag hielt, ohne damals einen sofortigen Eindruck damit zu machen.

Die in Bessèges 1880 arbeitenden Carvès-Oefen sind in dem Bulletin de la Société de l'industrie minerale, vol. 9, p. 283, ausführlich beschrieben und gezeichnet [2]). Nach vielen Versuchen machte man sie nur 60 cm weit, um die Hitze gründlich durchdringen zu lassen. Ueber einem kleinen Roste befindet sich die Oeffnung eines Rohres, welches die beim Koksproceß entstehenden, ihres Theers und Ammoniaks vorher beraubten Gase zuführt, und hier werden sie verbrannt. Die Verbrennungsgase streichen unter die Koksofensohle, dann in die Höhe in den obersten der drei Seitenzüge und herab durch diese Züge in den Hauptcanal, welcher zum Kamin führt. Die flüchtigen Verkokungsproducte entweichen aus dem Inneren des Ofens durch ein Abzugsrohr, gehen von da durch ein System von liegenden, außen mit Wasser gekühlten Röhren und dann durch Scrubber, wo sie von Theer und Ammoniak befreit werden, um dann in die Verbrennungskammer einzutreten.

Die neuesten Modificationen der Carvès-Oefen werden unten beschrieben werden.

Pernolet's Koksofen [3]) ist dem von Knab sehr ähnlich. Aus Gurlt's Beschreibung (a. a. O.) scheint hervorzugehen, daß sie heißer als die von Knab gingen. Die Condensationsvorrichtungen wurden ihnen von Benut und Renant

[1]) 14th and 15th Report of the Alkali Acts, for 1877 and 1878, p. 49 ff.
[2]) Dingler's Journ. 250, 254. [3]) Armengaud, Génie industriel 1870, Juin, p. 281; Dingler's Journ. 197, 411.

angefügt und scheint sehr gut construirt worden zu sein, aber über den Gang der Oefen selbst macht Steavenson einen sehr ungünstigen Bericht [1]).

1873 machte Aitken aus Falkirk den Vorschlag, auch aus Bienenkorböfen Theer und Ammoniak abzusaugen, was 1879 weiter verfolgt wurde [2]).

1879 schlugen Ströhmer u. Schultz vor (D. R.-P. 8174), die Gase und Dämpfe aus Koksöfen durch ein bewegliches Rohr abzuleiten, ehe sie Zeit hätten, durch die Hitze der Mauerwerke zersetzt zu werden. Damit die Qualität des Koks nicht durch zu schnelles Absaugen der Gase leide, soll die bewegliche Röhre durch einen automatischen Druckregulator gehoben oder gesenkt werden. Dieses Verfahren wurde zu Plauen bei Dresden versucht, aber ohne Erfolg.

1880 patentirte H. C. Bull einen dem Aitken'schen ziemlich ähnlichen Ofen.

Um dieselbe Zeit construirte Ed. Fischer einen Ofen zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus bituminösen Schiefern und besonders aus Braunkohlenklein, wie er in Böhmen in ungeheuren Halden angesammelt ist. Das Verfahren soll sich bewährt, aber einen mittelmäßigen, nur für häusliche Feuerung brauchbaren Koks ergeben haben [3]).

Bis zum Jahre 1881 hatte man keines der Verfahren zur Gewinnung von Theer und Ammoniak bei der Koksfabrikation in jeder Beziehung brauchbar gefunden, namentlich was die Qualität des Koks betraf, und eine hierauf bezügliche Preisfrage, welche 1870 von dem Berliner Verein für Beförderung des Gewerbefleißes gestellt wurde, verfiel Mangels einer Lösung. Die eine wirkliche Ausnahme in dieser Regel, der Carvès-Ofen, war außerhalb eines verhältnißmäßig kleinen Kreises kaum bekannt. Während viele verschiedene Oefen bekannt waren, welche die Hitze der Gichtgase verwertheten, und thatsächlich solche Oefen auf dem Continent sehr weit verbreitet wären, wurde die weitere Aufgabe, den Theer und das Ammoniak zu gewinnen, ohne der Qualität des Koks für den Gebrauch an Hohöfen irgendwie zu schaden, stillschweigend oder ausdrücklich für unlösbar angesehen.

Im Jahre 1881 erwachten die Koksfabrikanten fast plötzlich zu der Erkenntniß, daß der lange bewährte Erfolg der Carvès-Oefen in Wirklichkeit bestehe, und daß man diese Oefen noch verbessern könne. Unter den Bahnbrechern in dieser Richtung muß man die Herren Albert Hüssener aus Essen für Deutschland und Jameson und Simon für England nennen; aber ihnen folgte eine Legion Anderer auf dem Fuße nach. Wir werden es nicht unternehmen, alle die während der letzten Jahre patentirten Koksöfen im Einzelnen zu beschreiben, was auch eine entsprechende Menge von Abbildungen nöthig machen würde; wir werden nur die verschiedenen Patente aufzählen, mit Hinweisung auf die Stellen, wo die Beschreibungen zu finden sind, und werden dann einige der wichtigsten und am weitesten eingeführten Constructionen zur genauen Beschreibung und Abbildung auswählen. Wir berücksichtigen dabei keine solchen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 115. [2]) Watson Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 604. [3]) Hüssener, Stahl und Eisen 1883, S. 409.

Erfindungen, welche sich nur auf Verwerthung der Koksofengase zur Heizung, behufs Vermehrung des Koksausbringens, beziehen.

Folgende Patente für Koksöfen mit Gewinnung von Theer und Ammoniak sind neuerdings ertheilt worden:

Ströhmer & Schultz (D. R.-P. 13 395; 16 807).
H. Aitken (D. R.-P. 28 068).
U. Hegener (D. R.-P. 13 996).
Th. Hornig (D. R.-P. 21 908; 23 670).
F. Lürmann (D. R.-P. 13 021; 15 512; 16 134; 16 741; 17 055; 17 179; 17 203; 17 661; 18 128; 18 927; 20 205; 20 211; 22 602; 29 088; 29 557; 31 660).
L. Semet & E. Solvay (D. R.-P. 18 935). Mit diesen Oefen angestellte Versuche sind von Ch. Demant in der Revue universelle des Mines, 13, 593 und in Wagner's Jahresber. 1883, S. 1220 beschrieben.
G. Hoffmann (D. R.-P. 18 795).
C. Otto & Co. (D. R.-P. 13 156; 16 436; 16 840; 19 040; 20 908; 24 586; 31 004; 31 590; 32 520; 34 431; 37 062; 37 280). Ihre Oefen, die in Deutschland am weitesten verbreiteten, werden später im Einzelnen beschrieben werden.
J. Jameson (E. P. 1947, 5076 und 5498, alle von 1882; D. R.-P. 24 915; 25 676; 27 694). Seine Koksöfen stellen Versuche zur Verbindung des Bienenkorbofens mit Theer- und Koksgewinnung vor, und werden unten beschrieben werden.
A. Hüssener (D. R.-P. 16 923; 20 196).
H. Simon (als Mittheilung von F. Carvès: E. P. 554, 1883; 15 920, 1884).
H. Simon & Watson Smith (E. P. 4871, 1883).
H. Hutchinson (E. P. 2843, 1883).
O. Ruppert (D. R.-P. 24 404; 26 307).
R. von Soldenhoff (D. R.-P. 25 824; E. P. 11 967, 1885).
A. Klönne (D. R.-P. 25 673).
Hiltawski & Kahnert (D. R.-P. 24 438).
Schlesische Kohlen- und Kokswerke in Gottesberg (D. R.-P. 25 825; 26 421).
H. Herbertz (D. R.-P. 15 086; 17 873; 25 526; 27 506; 31 906; 34 286).
Th. Bauer (D. R.-P. 28 530; 32 235; 32 660).
Th. Nicholson (E. P. 358, 1884).
C. E. Bell (E. P. 443, 1884).
J. McCulloch & Th. Reid (D. R.-P. 31 158).
A. M. Chambers & T. Smith (D. R.-P. 31 169).
H. Stier (D. R.-P. 26 897; 35 120).
F. Wittenberg (D. R.-P. 26 132).

A. Zwillinger (D. R.-P. 29888).
Gebrüder Röchling (D. R.-P. 33956; 35001).
Lothringer Eisenwerke zu Ars (D. R.-P. 32841).
J. Quaglio (D. R.-P. 36357).
Joh. Schmalz (D. R.-P. 37182).

Beschreibungen der meisten dieser Patente sind von F. Fischer zusammen-stellt worden in Dingler's Journ. 248, 249; 250, 456 und 521; 252, 253 nd 283; 253, 372; 256, 359.

Eine Uebersichtstabelle der bis 1884 bekannten Oefen ist von W. Smith dem Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 605, ausführlicher, mit Zeichnungen, 1 Journ. of the Iron and Steel Institute für 1884 gegeben worden. Sehr ichtige Abhandlungen über viele dieser Oefen, mit vielen Zeichnungen, sind die-nigen von A. Hüssener (Stahl und Eisen 1883, S. 397) und C. Otto bendas. 1884, S. 396).

Wir können, nach Watson Smith, die verschiedenen Formen der „Theer-winnungsöfen", wie ich die zur Gewinnung von Theer und Ammoniak be-immten Koksöfen der Kürze halber nennen will, von drei Grundformen ableiten, imlich erstens dem Bienenkorbofen, einer Art überwölbten Meiler, in wel-en Luft zugelassen wird, um einen Theil der Kohlen zur Erhitzung der Haupt-asse zu verbrennen; zweitens den Coppée-Ofen, und drittens den Knab-arvès'schen und Pauwells-Dubochet'schen Ofen. Beide letztere gehören 1 den liegenden geschlossenen Oefen, und sind so eingerichtet, daß die bei der ockenen Destillation entweichenden Gase zur Heizung der Oefen von außen ver-endet werden, aber keine Luft in das Innere der Verkokungskammer eintritt. er Hauptunterschied zwischen ihnen ist folgender: Beim Coppée-Ofen sind ne große Zahl Oeffnungen im oberen Theil der Seitenwände vorhanden, ent-rechend einer ebenso großen Zahl von parallelen senkrechten Zügen, welche zwischen zwei Oefen nach abwärts führen und in welche Luft zur Verbrennung der ase eintritt, während die Flamme schließlich unter die Ofensohle geht. Der nab-Carvès-Ofen aber wird durch horizontal zwischen je zwei Oefen im ickzack hin- und hergehende Züge geheizt.

Die stehenden Oefen nach Appolt's System sind ebenfalls zur Gewinnung n Theer 2c. eingerichtet worden, aber anscheinend ohne viel Erfolg, weshalb ir sie nicht näher beschreiben werden.

I. Modificirte Bienenkorböfen.

Zu dieser Grundform gehören die Meiler von Jones und von Black-ell, wo Theer und Ammoniak durch unterirdische Röhren gesammelt wurden, ährend die Gase durch den Quandelschacht hinaufstiegen und nutzlos verbrannten. Wirkliche Bienenkorböfen mit Wiedergewinnungseinrichtung sind die von Aitken

und von Jameson, welche einander sehr ähnlich sehen. Aitken bläst in seinen Ofen Luft oberhalb des Koks ein, zugleich mit dem von den Condensations- und Wascheinrichtungen kommenden Gasen, und saugt die entwickelten Gase und Dämpfe nach abwärts durch die Sohle des Ofens vermittelst dreier durchlöcherter Zugcanäle, welche sich in einen Hauptcanal vereinigen, ehe sie in die Condensationsvorrichtung eintreten.

Der Hauptzweck von Jameson's Erfindung (E. P. 1947 u. 5076, 1882) war der, die schon vorhandenen Bienenkorböfen möglichst zu verwerthen und sie nur zur Gewinnung von Theer und Ammoniak anzupassen. Er bringt eine Absaugungsröhre mit Hahn unter der Ofensohle an, außerdem zwei kleinere Röhren, durch welche die Gase und Dämpfe in passenden Zeiträumen wieder zurückgeführt werden. Der Ofen wird in gewöhnlicher Art gefüllt; sobald aber die Entflammung eingetreten ist, läßt man die weitere Saugeröhre langsam wirken und bewirkt so ein allmäliges Absaugen der Gase und Dämpfe. Da dies die Menge des Koks verringert und ihn zu weich macht, so läßt Jameson einen Theil oder das Ganze der abgesaugten Gase und der Theerdämpfe durch die kleineren Röhren in einen anderen Ofen eintreten, welcher schon in einem weiter vorgerückten Stadium der Verkokung begriffen ist, damit der Kohlenstoff der Gase und Dämpfe sich in den Poren des schon gebildeten Koks absetze, während der Wasserstoff an der Oberfläche der Masse verbrennt oder entweicht. Er beschreibt auch noch mehrere andere Ausführungsmethoden, z. B. Zusatz von seiner werthvollen Theile beraubtem Theerpech.

Weiterhin schlägt Jameson vor (E. P. 5498, 1882), solche Kohlen oder Schieferarten, welche sich sonst schwer oder gar nicht verkoken lassen, wie die auf den Halden aufgespeicherte Staubkohle, ebenfalls nach dem Principe der theilweisen Verbrennung in einem dem Flammofenprincipe nachgebildeten Koksofen zu behandeln; etwa in der Art, daß eine Rostfeuerung und Flammofenfeuerbrücke an seinen modificirten Koksofen angebaut werden, so daß die Flamme aus der Rostfeuerung über die dicke Kohlenmasse auf der Ofensohle hinwegstreichen und in den Kaminzug gelangen kann, während der Absaugungsproceß für die Gase und Dämpfe in dem Raume unterhalb der durchbrochenen Ofensohle, auf der die verkokende Kohle liegt, vor sich geht. Dieses Verfahren soll man auch zur Abröstung von Erzen behufs Gewinnung von Nebenproducten, und zur Darstellung ziemlich reiner Kohlensäure aus Kalkstein, oder zu Sublimationsprocessen anwenden können.

Ausführliche Berichte über die Jameson-Oefen giebt der Erfinder selbst[1]. Er führt eine Reihe von Einwendungen gegen die Heizung von Koksöfen von außen durch Gase an, welchem Verfahren er die Verbrennung des an der Oberfläche liegenden Koks vermittelst des nach unten gerichteten Saugprocesses vorzieht. Wir wollen auf seine Theorien, denen so viele Thatsachen widersprechen, nicht eingehen, um so mehr als seine eigenen Ideen über die Verwendung der Koksofengase für andere Zwecke eingestandenermaßen noch unklar waren. W. W. Pattinson giebt als Durchschnittsausbringen pro Tonne Kohlen nach

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 114, 228, 405; 1885, p. 314.

diesem Verfahren an: 4,5 kg schwefelsaures Ammoniak, 36 Liter Oel und 12000 Cubikfuß (336 cbm) Gas. Die Kosten der Einrichtung, d. h. der neuen Theile, betragen 200 bis 400 Mk. pro Ofen. Das Ausbringen an Koks sei „eher besser als in den gewöhnlichen Koksöfen", nämlich 50 bis 65 Proc. aus Kleinkohle von Northumberland, oder 67½ bis 70 Proc. aus Kokskohle von Durham (jedenfalls weit geringer als aus geschlossenen Oefen nach dem Typus von Coppée oder Carvès).

In seinem 1885 gehaltenen Vortrage verbreitet sich Jameson ausführlich über die Gründe, warum sein Verfahren, obwohl es in die Hände der tüchtigsten Praktiker kam und an vielen Orten ohne Rücksicht auf die Kosten durchgearbeitet wurde, den von dem Erfinder und Anderen gehegten Erwartungen nicht entsprochen habe. Dabei beschreibt er Modificationen, welche die Ofensohlen luftdichter machen und das Gas besser abkühlen sollen, um mehr Theer und Oel zu gewinnen.

Wir werden später sehen, daß der in dem Jameson-Ofen erzeugte Theer, welchen der Erfinder selbst als „Oel" bezeichnet, ganz und gar verschieden vom Gastheer, nämlich ein Erzeugniß niederer Temperatur ist, welches wesentlich aus fetten Kohlenwasserstoffen, ähnlich dem Schieferöl und Braunkohlentheer, zusammengesetzt ist. Er hat aber weit geringeren Werth als die oben genannten Substanzen, weil sein specifisches Gewicht im Verhältniß zu ihnen sehr hoch ist, und es besteht wenig Aussicht, ihn zur Darstellung von Brenn- oder Schmierölen zu verwerthen. Die Idee von C. E. Bell[1], den Jameson-Theer dadurch zu „verbessern", daß man ihn durch glühende Röhren leitet, muß man trotz der Empfehlung von Armstrong[2] für völlig unpraktisch halten, wie wir noch sehen werden. Dieser Theer bleibt also ein Gegenstand von geringem Werthe.

Unzweifelhaft ist auch das Ausbringen von Ammoniak aus den Jameson-Oefen kein gutes, trotz interessirter Behauptungen, und jedenfalls geringer als aus geschlossenen Koksöfen. Die Zulassung von Luft muß unbedingt sehr ungünstig in dieser Beziehung wirken, obwohl die niedrige Temperatur des Ofens sonst der Ammoniakbildung günstig wäre. Jedenfalls wird ein Theil des Ammoniaks direct verbrannt.

Unser Gesammturtheil über den Jameson-Ofen, von dem einige Zeit lang so viel Aufhebens in England gemacht wurde, kann also kein günstiges sein.

Es sei nur noch ein Versuch in ähnlicher Richtung erwähnt. H. Hutchinson (E. P. 2843, 1883) glaubt nach Belieben harten Koks und an Benzol reichen Theer erhalten zu können, indem er die Verbrennungstemperatur schnell ansteigen läßt, oder aber weichen Koks und paraffinreichen Theer durch langsame Führung des Processes. Das erstere soll man bewirken durch Einführung von heißer Luft vermittelst zahlreicher kleiner Canäle in gewöhnliche Koksöfen, um die Verkokung zu beschleunigen und die Temperatur zu steigern, wobei die Nebenproducte durch Abzüge im oberen Theile des Ofens entfernt werden. (Daß ein

---

[1] E. P. 9510, 1884; ausgedehnt auf Hohöfentheer in E. P. 12681, 1884.
[2] Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 451.

unter solchen Umständen entstehender Theer sehr „reich an Benzol“ sein soll, ist sehr zweifelhaft.) Er schlägt auch vor, Heizgas oder Leuchtgas dadurch herzustellen, daß man zugleich mit der Luft überhitzten Dampf durch ein durchbrochenes Rohr einleitet, welches im Mittelpunkte des Ofens inmitten der Kohle steht.

Unter allen Umständen bleibt es eine unbestrittene Thatsache, daß kein Koksofen der „offenen“ Art, wo Luft in die Verkokungskammer eingelassen wird, einen dem gewöhnlichen Steinkohlentheer ähnlichen Theer ergiebt, das heißt einen solchen, welcher beträchtliche Mengen von Benzol, Naphtalin, Anthracen und anderen aromatischen, zur Fabrikation künstlicher Farbstoffe brauchbaren Substanzen enthält.

Einige der Theergewinnungsöfen behalten die Grundform des Bienenkorbofens bei, aber in solcher Modification, daß der Ofen ein geschlossener wird, indem keine Luft eintritt, während Theer und Ammoniak ausgegeben werden und die ganze Heizung durch das Rückstandsgas geschieht. Das gilt von einem der von Pernolet construirten Oefen und auch von demjenigen von Klönne (D. R.-P. 25673). Dieser saugt die Gase von oben ab und heizt die Ofensohle durch die nach der Condensation übrig bleibenden Gase, bis zu dem Punkte, wo Theer und Ammoniak möglichst ausgetrieben sind. Dann beginnt das zweite Stadium des Processes, wobei man die Gase nicht in die Hydraulik, sondern in einen senkrechten Seitenzug leitet, indem zugleich etwas Luft von vorn in den unteren Theil des Ofens eingeleitet wird, und die theilweise verbrannten Gase späterhin durch vorgewärmte Luft vollständig verbrannt werden. — Dieser Ofen bildet mithin ein Bindeglied zwischen den offenen und geschlossenen Koksöfen, scheint aber keine große Anwendung gefunden zu haben.

Die einzige Möglichkeit, auch Bienenkorböfen vortheilhaft auf Nebenproducte zu betreiben, scheint darin zu liegen, daß man die Verkokung durch theilweise Verbrennung der Kohle aufgiebt und die Oefen thatsächlich ganz wie Coppée'sche oder Carvès-Oefen durch Heizung von außen betreibt. Dies ist bei einer Anzahl von Koksöfen auf der Zeche Shamrock in Westfalen geschehen. Die dort errichteten 12 Oefen sind in dem D. R.-P. von C. Otto & Co. und der Bergwerksgesellschaft Hibernia & Shamrock (Nr. 37280, vom 21. März 1886) beschrieben. Diese Oefen haben die bekannte Bienenkorbgestalt, sind aber mit Canälen unter der Sohle versehen, in welche das gewonnene Gas und die erhitzte Luft eingeleitet werden. In der Erhitzung der Verbrennungsluft durch Regeneratoren, nach dem Princip von Siemens oder einem beliebigen anderen, liegt der Kernpunkt der Sache, weil ohne diese Vorwärmung augenscheinlich die Oefen nicht heiß genug gehen. Die Regeneratoren (Lufterhitzer) werden am bequemsten in oder über der zwei Ofenreihen trennenden Wand angebracht; es liegen je zwei Regeneratoren nebeneinander, wovon der eine die Wärme der durch ihn durchstreichenden Verbrennungsproducte aufnimmt, während der andere die bei einer früheren Operation aufgenommene Wärme an die zur Verbrennung des Gases unter der Sohle nothwendige Luft abgiebt. Alle Stunden wird die

ngrichtung vermittelst Wechselklappen umgesteuert, so daß die beiden Lufterhitzer re Functionen vertauschen. Die sich in dem Innern des Ofens (der Verkungskammer) entwickelnden Gase werden durch Oeffnungen in den Scheiteln r einzelnen Oefen abgesaugt, zuerst in eine gemeinsame Vorlage, dann durch ühl- und Waschapparate, und werden dann, also nach Abscheidung des Theers nd Ammoniaks, durch dieselbe Pumpe unter die verschiedenen Ofensohlen gereßt. Die Einrichtungen ähneln ganz den für die Coppée-Otto'schen Oefen iehe unten) ausgeführten. — Mit diesen Oefen, welche eine Normalfüllung von 0 Ctr. Kohlen in 55 Stunden abtreiben, erhält man auf Zeche Shamrock 0 Proc. großstückige Koks (das ist 12 bis 15 Proc. mehr als bei dem alten Betrieb), 5 bis 6 Proc. Theer und 1 Proc. schwefelsaures Ammoniak; daneben ro 1000 kg Kohlen 244 cbm Gas. Die Qualität des Koks ist vortrefflich, urchaus ebensogut wie desjenigen aus gewöhnlichen Bienenkorböfen. Dieser Umstand erscheint fast befremdlich, da man von vornherein bezweifeln könnte, ob berhaupt durch bloße Sohlcanäle die nöthige Hitze in den Oefen erzeugt werden konnte. Aber die Erfahrung hat gezeigt, das dies doch der Fall ist, und mag s daher kommen, weil die Kohlenfüllung von 80 Ctr. eine ziemlich kleine, und aher die Höhe des Kohlenkuchens eine ziemlich geringe ist. Dabei ist die Garungszeit eine viel kürzere als in den alten Oefen, und ist somit das große Mehrausbringen ein reiner Gewinn, abgesehen von den Nebenproducten. Aber ie Temperatur muß doch bedeutend unter derjenigen der horizontalen Oefen Coppée- oder Carvès-System) stehen, denn der Theer ist ganz verschieden on dem der letzteren. Sein specifisches Gewicht weicht nur wenig von dem des Wassers ab; er läßt sich daher nicht gut wasserfrei machen und wurde zuerst nur urch Verbrennen in den Dampfkesselfeuerungen verwerthet; in neuester Zeit hat nan ihn auch zur Destillation verwendet.

Aus bestimmten Anfragen an competenter Stelle ergiebt es sich, daß die eschriebene Erfindung durchaus nicht den Sinn hat, etwas besseres als die Hoffmann-Otto-Oefen (siehe unten) zu leisten, sondern nur den bestehenden Bienenkorböfen eine zweckmäßigere Form zu geben, was beiläufig kein billiger Proceß ist. Niemand würde daran denken, neue Bienenkorböfen zu bauen — chon aus dem einfachen Grunde, weil die Operation des Ausziehens des Koks us den letzteren unvergleichlich viel beschwerlicher als das mechanische Ausdrücken us den horizontalen Oefen ist, die außerdem viel heißer gehen und einen besseren Theer liefern.

II. Theergewinnungsöfen nach dem modificirten Coppée-System.

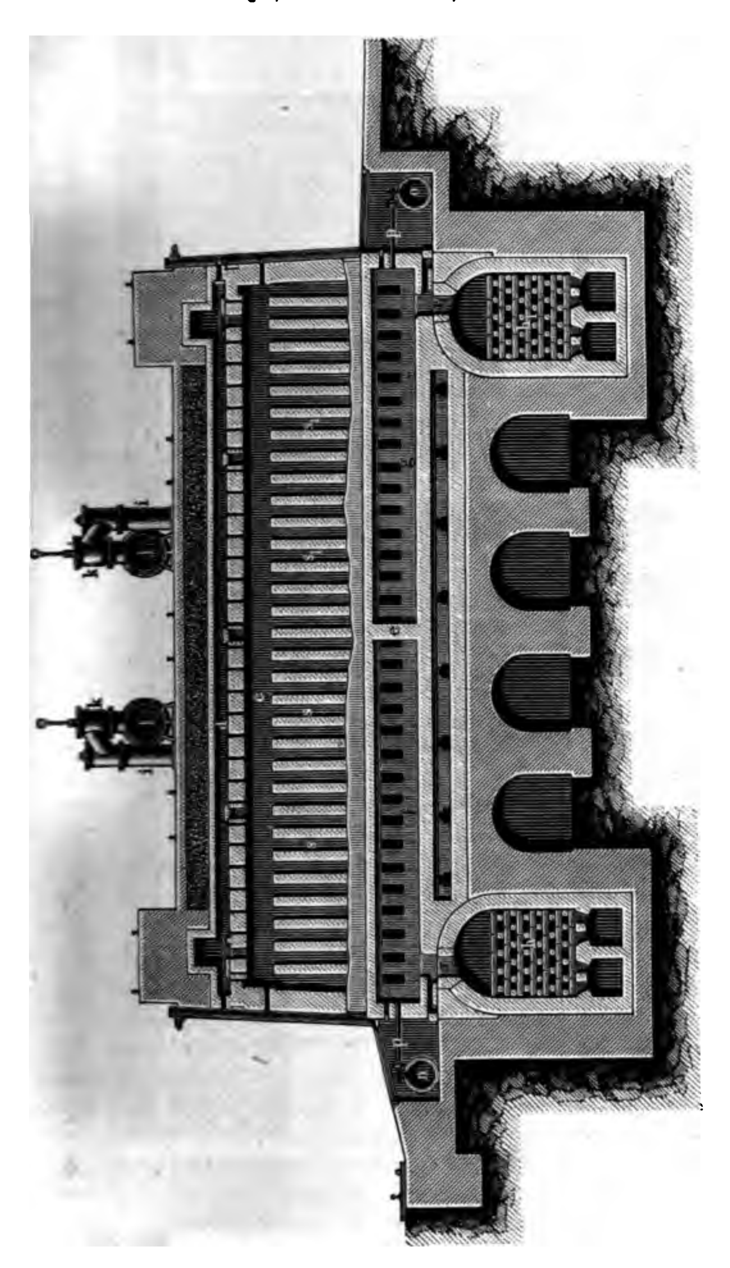
Einer der bemerkenswerthesten Oefen dieser Classe ist derjenige von Lürmann, welcher sich von allen anderen durch die ununterbrochene Arbeitsweise unterscheidet[1]). Der Ofen, welcher gleich allen Coppée-Oefen einen engen

[1]) Ich entnehme die Beschreibung und Kritik dieses Ofens von Hüssener, in „Stahl und Eisen“ 1882, S. 401, wo auch eine gute Zeichnung davon gegeben ist.

Canal von mäßiger Höhe und bedeutender Länge (etwa 9 m) bildet, besteht zu zwei Dritteln seiner Länge aus einem Heiz- und Verkokungsraume und zum letzten Drittel aus einem Vorrathsraume. Die Stirnseite des ersten Raumes ist durch eine kolbenförmige Thür verschlossen, welche abwechselnd hin und zurück bewegt wird. Die Beschickungskohle fällt aus einem Fülltrichter vor dem Kolben nieder und wird durch ihn in den Ofen hineingestoßen, wobei sie die in dem Ofen schon enthaltene Beschickung nach dem anderen Ende zu schiebt, wo sich der fertige Koks ansammelt und durch eine Entleerungsvorrichtung herausgeschafft wird. Die Gase und Dämpfe werden vom Mittelpunkte des Verkokungsraumes abgesaugt, passiren eine Hydraulik und dienen nach Condensation des Theers und Ammoniaks zur Heizung des Verkokungsraumes von außen. Die Dicke der Seitenwände ist auf 60 bis 75 mm verringert; die zahlreichen Scheidewände der Seitenzüge versteifen sie genügend. Das Ganze steht fortwährend unter bedeutendem Druck in Folge der Wirkung des Kolbens; die bei allen anderen Oefen unvermeidliche Abkühlung der Wände während des Beschickens und Ausleerens ist hier vermieden; da stets dieselbe Menge Kohlen in demselben Stadium der Destillation zugegen ist, so bleibt die Menge und Beschaffenheit des Gases während des ganzen Processes constant; die Einzelheiten der Construction sind der Art, daß man nach Belieben in dem ganzen Verkokungsraume eine sehr hohe Temperatur unterhalten kann. In Folge hiervon und des hohen Druckes hat man es möglich gefunden, in dem Lürmann-Ofen harten Schmelzkoks aus sehr magerer, anthracitähnlicher Kohle zu machen, deren Pulver sonst fast ganz werthlos ist; aber es ist besser, diese mit ihrem halben Gewicht gewöhnlicher Kokskohle zu mischen. Für Kokskohle ohne Zusatz von Magerkohle eignet sich der Ofen nicht. — Aus dieser Beschreibung würde hervorgehen, daß die Lürmann-Oefen die vollkommensten ihrer Art, wenigstens in Bezug auf den eigentlichen Verkokungsproceß, wären, und eine stattliche Anzahl derselben sind wirklich in Westfalen erbaut worden; aber sie haben ihren Zweck nicht erfüllt und sind wieder eingestellt worden, da die Qualität des Koks nicht zufriedenstellend war und der Entleerungsapparat große Uebelstände zeigte. — In der auf den Vortrag folgenden Discussion [1]) macht Lürmann geltend, daß sein Ofen mit den für gewöhnliche Kokskohle bestimmten Oefen nicht concurriren solle, daß er ausgezeichneten Koks aus sonst zu diesem Zwecke ganz untauglicher Kohle erzeuge, daß sich dieser Koks besonders gut (wie durch Zeugnisse erhärtet ist) für Cupolöfen eigne, und daß sein Ofen Theer und Ammoniak aus sonst nicht zum Verkoken brauchbarer Kohle liefere. — So weit mir bekannt ist, ist die Quantität und Qualität des mit Lürmann-Oefen gewonnenen Theers und Ammoniaks noch nicht genauer untersucht worden, und müssen wir daher von ihrer weiteren Besprechung absehen.

Otto'sche Modificationen des Coppée-Ofens zur Theergewinnung sind durch seine spätere Annahme von Hoffmann's Princip dahingefallen, und sollen deshalb übergangen werden. Für die Oefen von Herbertz, R. von Soldenhoff und andere zu dieser Classe gehörige verweisen wir auf die Patent-

[1]) Stahl und Eisen 1883, S. 412.



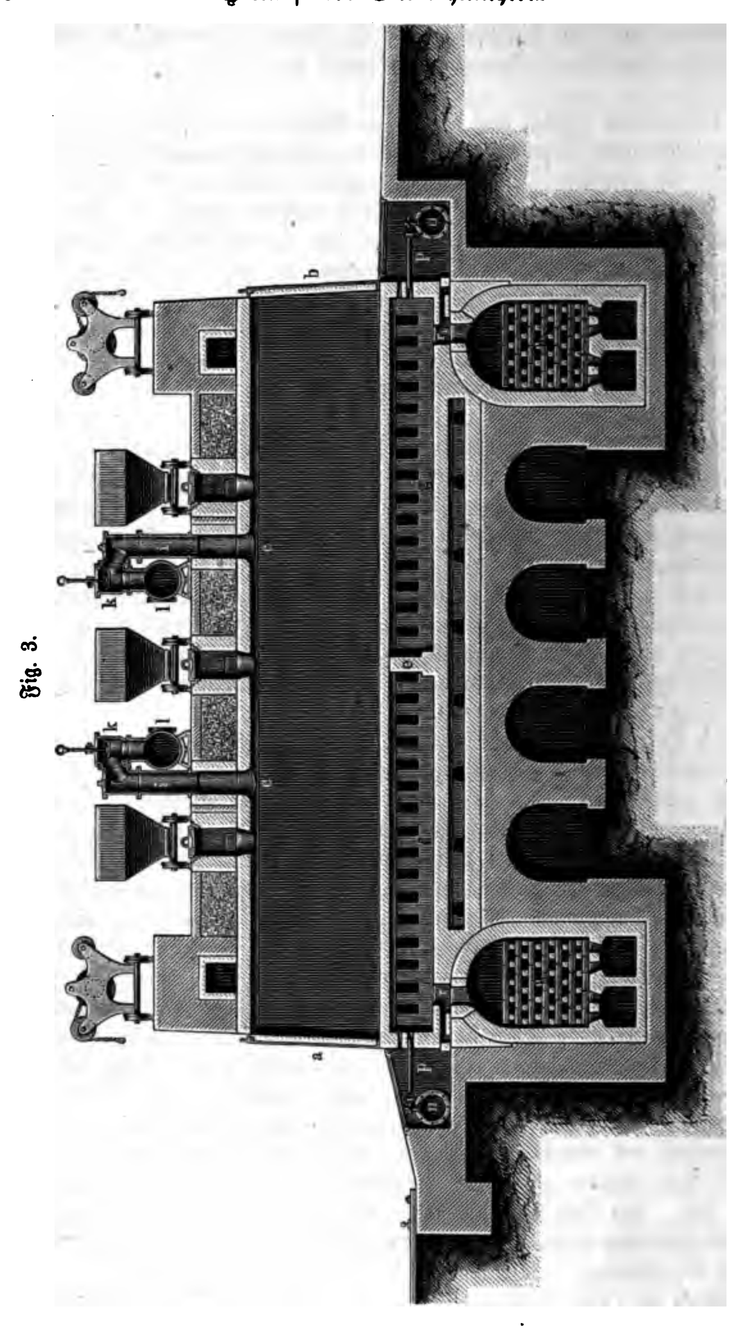


Fig. 3.

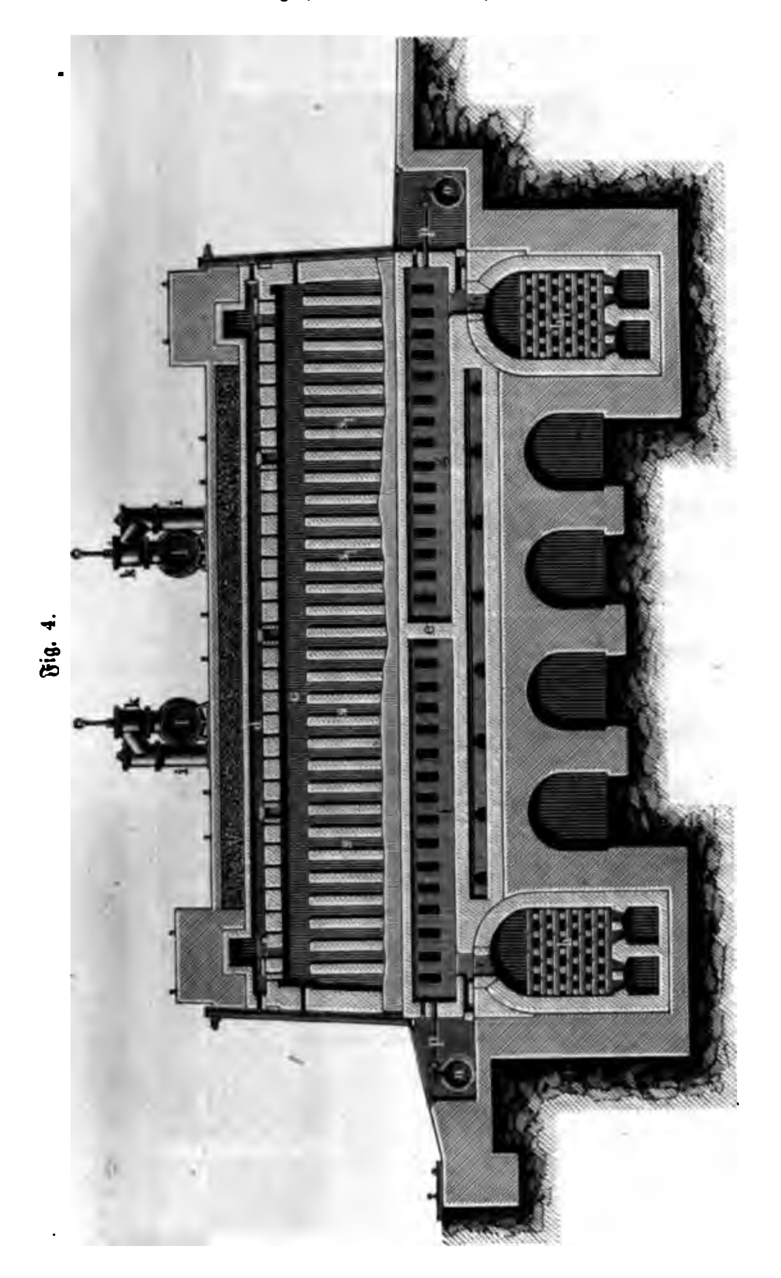


Fig. 4.

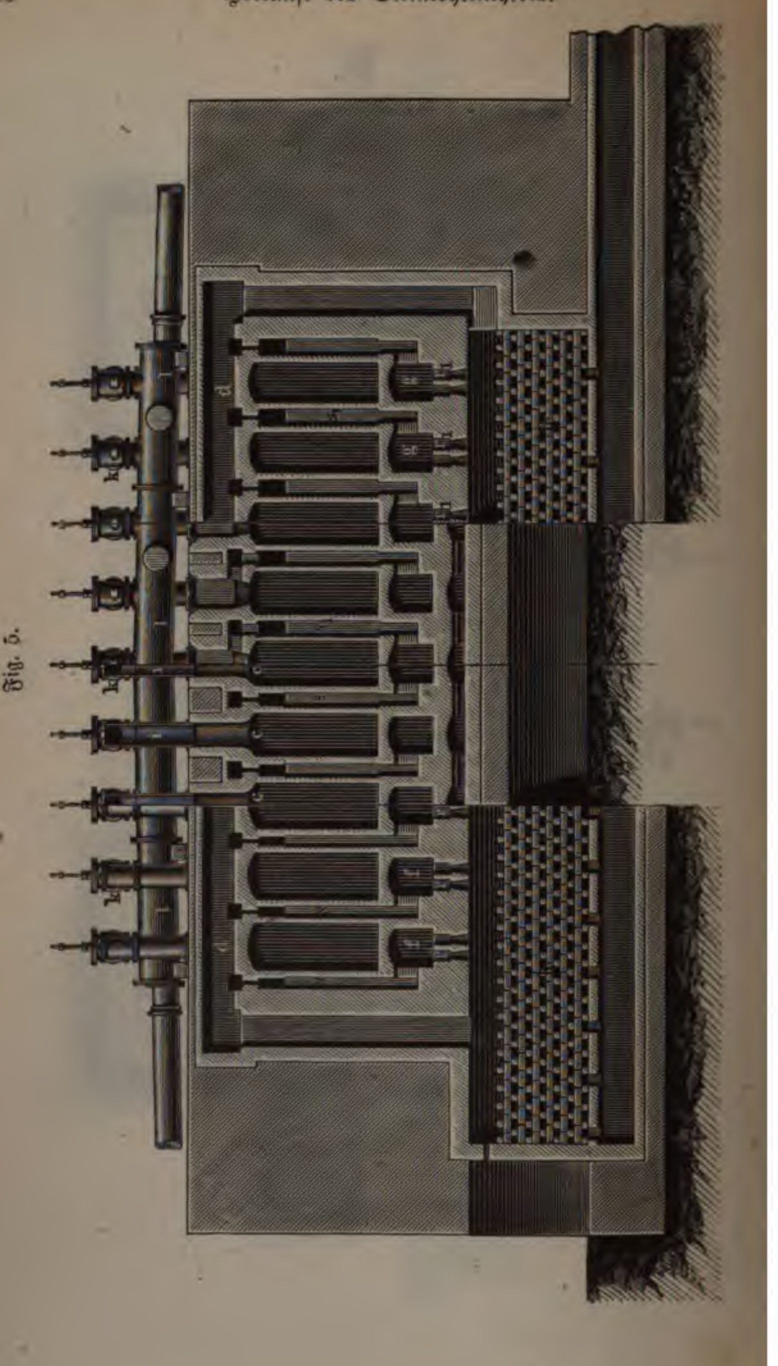


Fig. 5.

den Ofengewölben in die Steigrohre i und gehen von da in die Vorlage l, indem das Ventil k geöffnet ist. Aus der Vorlage l gehen die Gase zur Condensationsanlage, wo sie in den Gaskühlern und Waschern in später zu beschreibender Weise von Theer und Ammoniak befreit werden. Derselbe Exhaustor, welcher die Gase nach den Condensationsapparaten hingesaugt hat, drückt sie jetzt wieder nach den Oefen zurück in das Rohr m (Fig. 4), und zwar je nach der Stellung der Wechselklappe entweder in das Rohr n auf der einen, oder in das Rohr o auf der anderen Seite der Ofenbatterie. Bei jedem Ofen communiciren die Röhren n und o mit den Bodencanälen f und g durch kleine Einlaßröhren p mit Hähnen.

Nehmen wir an, das Gas gehe durch das Rohr n auf einer Seite der Ofenbatterie, so stellen wir die Wechselklappe der Regeneratoren so, daß die (durch einen Centrifugalventilator eingeblasene) Luft derselben Seite durch den Regenerator h geht, welcher durch die Oeffnungen $r\,r$ bei jedem Ofen mit dem Sohlcanal f communicirt. So treten also sowohl Gas als erhitzte Luft in den Sohlcanal f ein, und die Verbrennung beider findet theils in diesem selbst, theils späterhin statt. Der Strom der brennenden Gase und des sehr heißen Verbrennungspunktes geht durch die parallelen Verticalzüge s nach oben in den Horizontalzug c und von da durch die parallelen Verticalzüge s_1 abwärts in den Sohlcanal g, aus welchem die nun vollständig verbrannten Gase durch den Generator h_1 hindurch zum Kamin entweichen und auf diesem Wege ihre Hitze an das Gitterwerk von Steinen abgeben. Nach einer bestimmten Zeit, etwa in einer Stunde, werden die Wechselklappen umgestellt und der Gasstrom geht nun in der umgekehrten Richtung: das Rückstandsgas aus der Condensation geht in das Rohr o, die Luft in den Regenerator h_1, die Verbrennung findet in dem Sohlcanal g statt, die Producte ziehen durch die Verticalzüge s_1 nach oben nach c und von da durch die Verticalzüge s nach unten nach f, um schließlich durch den Regenerator h in den Kamin zu entweichen.

Ursprünglich war die Anlage eine andere, indem zwei parallele Regeneratoren auf jeder Seite angeordnet waren, der eine zur Erhitzung des brennbaren Gases, der andere für die Luft. Aber auf die Erhitzung des Gases wurde von vornherein verzichtet, und in den später gebauten Oefen wurde überhaupt nur je ein Regenerator vorgesehen, aus folgenden Gründen. Wenn in den langen, neben einander liegenden Gas- und Luftregeneratoren Undichtheiten der Zwischenwände eintreten, so vermischen sich Gas und Luft vorzeitig mit einander und verbrennen schon in den Regeneratoren, was zu Schmelzungen und Betriebsstörungen führen müßte. Ferner geht bei jeder Umstellung der Wechselklappe ein ganzer Regeneratorinhalt an Gas verloren; das dabei weggehende heiße Gas kommt zwischen Klappe und Schornstein mit dem Inhalte der heißen Luftgeneratoren zusammen, und es können Explosionen erfolgen. Endlich ist das Volum der zur Verbrennung des Gases nothwendigen Luft etwa das sechsfache von dem des Gases und es erscheint daher einfacher und wichtiger, die große Masse Verbrennungsluft allein auf eine sehr hohe Temperatur zu erhitzen, als außerdem auch noch die kleine Menge Gas zu erhitzen und dazu einen Theil der disponiblen Hitze zu verwenden. (Dieser Fall ist verschieden von dem der gewöhnlichen Ge-

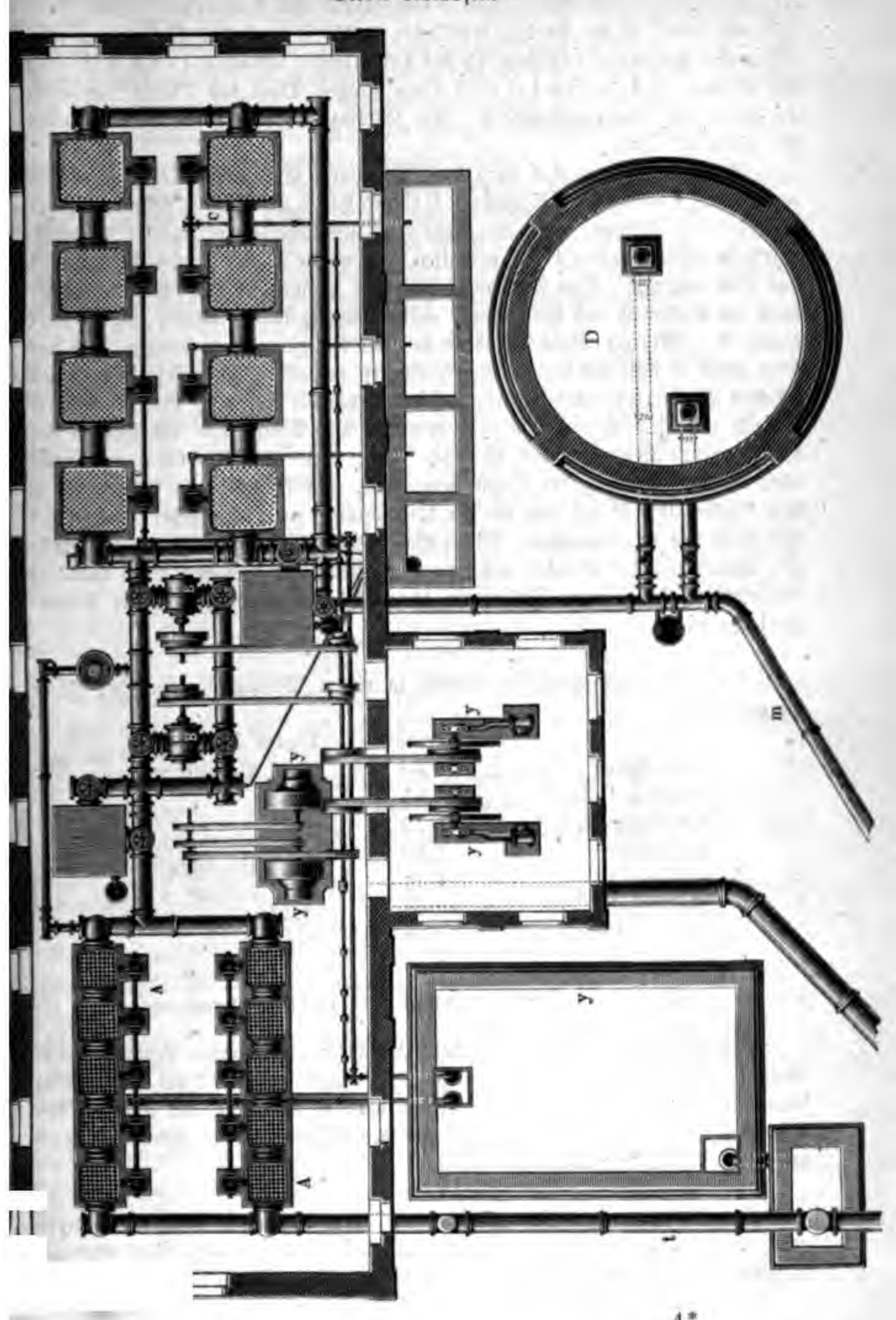
neratoren, wobei das Volum des zu verbrennenden Gases, welches durch die unvollständige, mit der halben Menge der Gesammtluft (Primärluft) ausgeführte Verbrennung des Brennstoffes erzeugt worden ist, ungefähr gleich dem des weiterhin zur Totalverbrennung nöthigen Luftvolums (Secundärluft) ist.)

Unleugbar hat diese Modification den Otto-Ofen sehr vereinfacht, ohne seine Wirksamkeit zu beeinträchtigen. Otto hebt hervor, daß bei der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des feuerfesten Materials die Lufterhitzung in Siemens' Regeneratoren mit wechselnder Zugrichtung ungemein viel rascher und höher vor sich gehe, als durch mehrräumige Constructionen, bei denen die heißen Verbrennungsproducte auf der einen, und die zu erhitzende Luft in umgekehrter Richtung auf der anderen Seite einer Ziegelwand geht[1]). In den Otto'schen Regeneratoren kommt die Lufttemperatur auf über 1000°, und hierdurch wird es ermöglicht, daß von den aus der Condensation kommenden Rückstandsgasen, trotzdem sie durch die Abscheidung des Theers an Heizkraft verloren haben, nur ein gewisser Theil zur Durchführung des Verkokungsprocesses gebraucht wird. Wollte man alles Gas verbrennen, so würden die Oefen viel zu heiß gehen, und man findet jetzt (1886), daß man pro Tag und Ofen einen Ueberschuß von 200 cbm Gas hat, den man anderweitig verwerthen kann. Bei einer normalen Ladung von 115 Ctr. trockener Kohlen pro Ofen ist die Verkokung in 48 Stunden beendigt, häufig aber früher, so daß man weniger Gas zuführen muß, um die Garungszeit auf 48 Stunden zu bringen. Da sowohl Gas als Luft eingeblasen wird, so hat man die Regulirung des Processes ganz in der Hand.

Die Qualität des Koks ist eine ganz vorzügliche. Das Ausbringen ist bedeutend höher als früher von derselben Kohle mit Coppée-Oefen ohne Gewinnung der Nebenproducte. Auf Kohle mit etwa 10 Proc. Feuchtigkeit berechnet, war es früher 61 Proc., jetzt aber 68 Proc., also auf trockene Kohle berechnet früher 67,7 Proc., jetzt 75,56 Proc. Otto erklärt dieses höhere Ausbringen durch den absoluten Luftabschluß, der durch das dichte Verschmieren bei gleichzeitigem geringem Ueberdruck im Ofen erzielt wird. Die Temperaturmessungen mittelst eines Graphitpyrometers von Steinle & Hartung, controlirt mit Metalllegirungen, ergaben im Sohlcanal 1200 bis 1400°, in den Seitenwänden 1100 bis 1200°, im Regenerator bei Beginn der Luftzuströmung 1000°, am Ende derselben 720°, im Kamin 420°.

Die Condensationseinrichtungen der Otto-Oefen sind durch Fig. 6 verdeutlicht. Das Gas strömt zuerst in dem Rohre *t* nach den stehenden eisernen Cylindern *AA*. In diesen befinden sich eiserne Röhren, welche in Deckel und Boden der Cylinder befestigt sind. Auf dem Deckel ist ein weiterer Cylinderaufsatz, in welchen kaltes Wasser fließt, das durch die Röhren nach unten strömt und das dazwischen durch nach oben strömende Gas abkühlt. Das von dem ersten Gaskühler unten abfließende Wasser fließt bei dem zweiten oben ein und so fort, während das Gas den entgegengesetzten Weg nimmt. Dieses hat in dem aus dem Ofen führenden Steigerohr *i* eine Temperatur von

[1]) Wie wir unten sehen werden, widerspricht Simon dieser Ansicht.



600 bis 700°, in der Vorlage l 200 bis 400°, je nach der Entfernung vom Steigrohr, von den Gaskühlern 75 bis 120°, hinter denselben 17 bis 30°. In den Kühlern AA verliert das Gas einen großen Theil des Theers und etwa 75 Proc. des Ammoniakwassers. An Kühlwasser braucht man etwa 5 cbm per Ofen und Tag.

Aus den Kühlern AA wird das Gas durch Exhaustoren BB abgesaugt und in die Gaswascher (Scrubber) CC gedrückt. Diese sind stehende eiserne Cylinder oder Thürme, welche eine große Zahl durchlöcherter horizontaler Zwischenwände in Abständen von 10 cm enthalten, über welche Wasser herabfließt, während das Gas aufsteigt. Das Ammoniak wird hier herausgewaschen; das Gaswasser läuft am Boden ab und kann immer wieder hinaufgepumpt werden, bis es stark genug ist. Mehrere Wascher sind in der Art mit einander verbunden, daß das Gas zuerst in dem mit der stärksten Flüssigkeit gespeisten, und zuletzt in dem mit frischem Wasser gespeisten aufsteigt. Hier werden die letzten 25 Proc. Ammoniak zugleich mit ziemlich viel Theer condensirt. Die Temperatur des jetzt zu den Oefen zurückkehrenden Gases ist 13°. Wie oben erwähnt, kann man nicht alles Gas zur Heizung der Oefen verwenden, und speichert den Ueberschuß in dem Gasbehälter D auf, um ihn zur Beleuchtung, zur Heizung der Dampfkessel oder sonst wie zu verwerthen. Dieser Gasbehälter spielt auch eine wichtige Rolle zur Egalisirung des Druckes und zur Verhütung von Schaden durch zufällige Explosionen, in welchem Falle nur etwas Wasser unter der Glocke hervorgetrieben wird.

Die Zusammensetzung des Gases in einem Specialfalle (bei der Zeche Pluto) betrug:

	Feucht	Trocken	
Benzoldampf	0,60	0,61	Volumprocent
Aethylen, C_2H_4 . . .	1,61	1,63	"
Schwefelwasserstoff . .	0,42	0,43	"
Kohlensäure	1,39	1,41	"
Kohlenoxyd	6,41	6,49	"
Wasserstoff	52,69	53,32	"
Methan, CH_4 . . .	35,67	36,11	"
Wasser	1,21	—	"
	100,00	100,00	Volumprocent.

Ein solches Gas hat etwa die halbe Leuchtkraft von gutem Leuchtgase aus Retorten, und kann mit entsprechend großen Brennern ganz gut zur Beleuchtung benutzt werden. In Westfalen verwendet man es wesentlich zur Heizung der Dampfkessel, zugleich mit der Abhitze aus den Regeneratoren, deren Luft noch mit 420° in den Schornstein entweicht.

Der Theer und das Gaswasser werden durch Absitzen in großen Behältern geschieden. Wenn das Gaswasser nicht concentrirt genug zum Verkauf oder zur Destillation ist, so wird es immer wieder in den Gaswaschern verwendet, bis es

auf 3 bis $3^1/_2{}^0$ Beaumé = 1,7 bis 1,8 Proc. NH_3 angereichert ist. Westfälische Kohle giebt etwa 14 Proc. Gaswasser von 3° B. = 1 t schwefelsaures Ammoniak auf 100 t trockene Kohle. Im Saarbrückener Revier bekommt man nur 0,7 bis 0,8 Proc., in Niederschlesien 0,8 bis 0,9 Proc., in Oberschlesien 1,3 bis 1,7 Proc. schwefelsaures Ammoniak vom Gewicht der Kohle.

Das Ausbringen an Theer ist sehr verschieden nach der Beschaffenheit der Kohle und der Art der Kühlung; es schwankt etwa von 2 bis $3^1/_2$ t auf 100 t Kohle. Folgende Analysen wurden im April 1886 von Theer aus derselben Kohle gemacht, welche einmal (A) in einer Gasfabrik in gewöhnlichen Retorten, ein anderes Mal (B) in Otto'schen Koksöfen destillirt worden war.

	A Gas-Theer	B Zechen-Theer
Wasser	2,9	2,2
Leichtöl bis 200°. . . .	4,0	3,4
Anilinbenzol	0,92	1,1
Auflösungsnaphta . . .	0,20	0,32
Kreosotöl	8,6	14,5
Roh-Naphtalin	7,4	6,7
Anthracenöl	17,4	27,3
Rein-Anthracen	0,60	0,70
Pech	58,4	44,4
Kohlenstoff	15—25	5—8

Hiernach wäre der Zechentheer der Otto-Oefen entschieden besser als der Gastheer; aber dies sollte wohl erst durch weitere Untersuchungen endgültig entschieden werden.

Die Kosten der Theer- und Ammoniakgewinnung sind nicht erheblich. Sie bestehen im Wesentlichen aus den Kosten für das Pumpen der ziemlich bedeutenden Menge von Kühlwasser und des Ammoniakwassers; Arbeitslohn und Reparaturen sind unbedeutend.

Folgende Angaben über die Kosten der Erbauung und des Betriebes von Otto-Oefen sind mir von Herrn Dr. Otto selbst mitgetheilt worden. Die Baukosten variiren natürlich sehr nach der Localität. Durchschnittlich kann man sie = 3050 Mk. pro Ofen für diese selbst, und 6000 Mk. pro Ofen für die Condensation incl. Gasbehälter, Feldmann'schem Destillationsapparat, Maschinen, Pumpen und Exhaustoren in duplo, und massiven Gebäuden annehmen. Eine Batterie von 60 Oefen verkokte in einem halben Jahre 3073 Wagenladungen Kohle à 10 t und ergab daraus:

	Preis pro 100 kg	
915 245 kg Theer (ca. 3 Proc.)	Mk. 2.30 =	Mk. 21 050.63
313 446 kg schwefels. Ammoniak (1,02 Proc.)	„ 23.00 =	„ 72 092.58
		Mk. 93 143.21

Hiervon geht ab:

	Preis pro 100 kg		
Schwefelsäure 313 446 kg zu Mk. 3.80 =	Mk.	11 910.95	
Löhne	„	9 326.26	
Gehalte	„	2 936.97	
Diverse Materialien	„	2 571.50	Mk. 26 745.68

Bleibt für 6 Monate ein Gewinn auf Theer und Ammoniak von . . . . Mk. 66 397.52

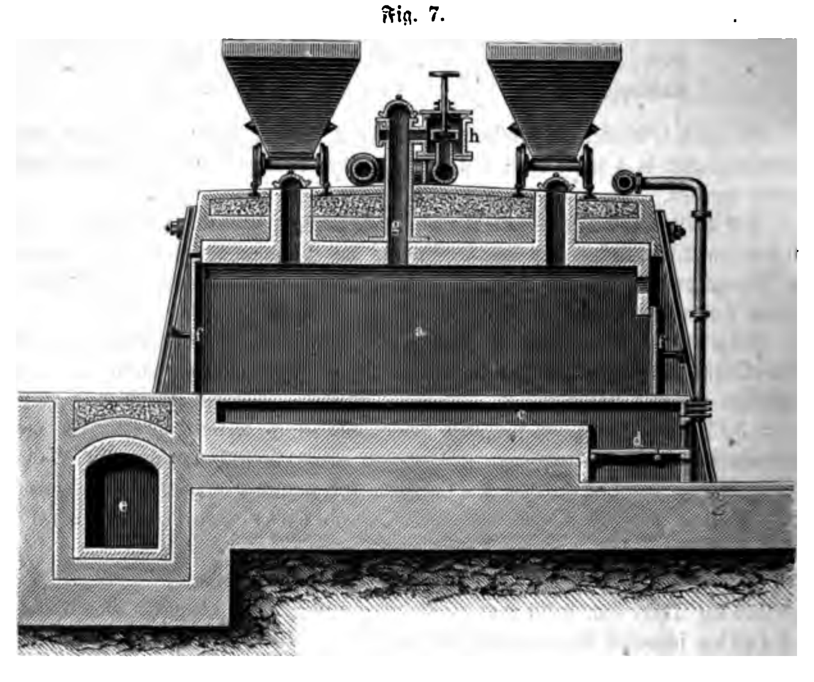
Desgl. für 12 Monate ditto . . . . „ 132 795.06

Also pro Ofen wurden jährlich 1020 t Kohle verkokt und pro Tonne Kohle ein Gewinn von Mk. 2.16 für Theer und Ammoniak gemacht.

III. Theergewinnungsöfen nach dem modificirten Carvès-System.

In dem einleitenden Theile dieses Capitels haben wir von den früheren Stadien dieses Verfahrens gesprochen, nämlich von den Oefen von **Knab**, **Car-**

Fig. 7.



vès, **Pauwells-Dubochet** & **Pernolet**. Seitdem erst durch **A. Smith**, dann durch **H. Simon** u. **A.** Aufmerksamkeit auf den zweifellosen Erfolg der **Carvès**-Oefen gelenkt worden ist, sind eine ganze Menge „modificirter“ Oefen

ie Bewegung der Gase in den Oefen durch die Kühlröhren, Wascher zu der Feuerung geschieht vermittelst eines Beale'schen Exhaustors, Gasfabriken gebräuchlich ist.

Ausdrücken einer fertigen Beschickung vermittelst des Dampfstempels, f Schienen vor jeden Ofen gebracht werden kann, und die Neu- aus den schon über den Mannlöchern bereit stehenden Wagen braucht s 15 Minuten in Anspruch zu nehmen. Der ausgezogene Koks wird abgelöscht, und ist an Qualität dem aus Bienenkorböfen überlegen, seitdem man die Oefen verengert hat (zuletzt auf 0,6 m); in der That Härte des Koks mit Verringerung der Ofenweite, weil die dünnere ohlen dadurch in intensivere Hitze kommen kann. (In dieser Beziehung sich die Carvès- und Coppée-Oefen genau gleich, wie sich erwarten ı den 60 cm-Oefen wird jede Beschickung in 48 Stunden fertig gemacht. Carvès-Oefen erzeugen 75 Proc. Koks aus derselben Kohle, welche nkorböfen nur 65 Proc. ergeben würde. Außerdem, und außer der ng von Theer und Ammoniak, genügt die Abhitze der Oefen zur Er- von circa 20 kg Wasserdampf von $4^1/_2$ Atm. Spannung pro Stunde me Kohle, welche in Verkokung begriffen ist. Zu Bessèges wird sämmt-

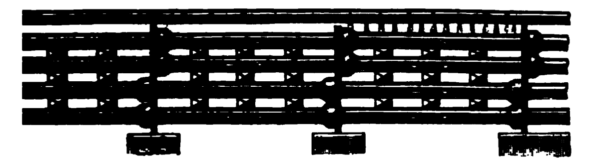


Fig. 11.

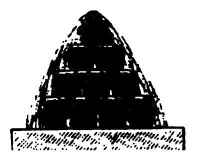


Fig. 12.

Fabrikation des Koks und der Nebenproducte erforderliche Maschinerie f diesem Wege erzeugten Dampf getrieben, und es bleibt noch ein großer uß für andere Zwecke. Eine Batterie von 100 Oefen liefert Dampf Pferdestärken im Ueberschuß (ähnlich wie auch beim Hoffmann-Otto- Der im Carvès-Ofen erzeugte Koks hat nicht das silberweiße Aeußere lange, säulenförmige Gefüge des Bienenkorb-Koks, sondern ist eher grau kürzerem Gefüge; aber er ist ganz ebenso dicht und hart.

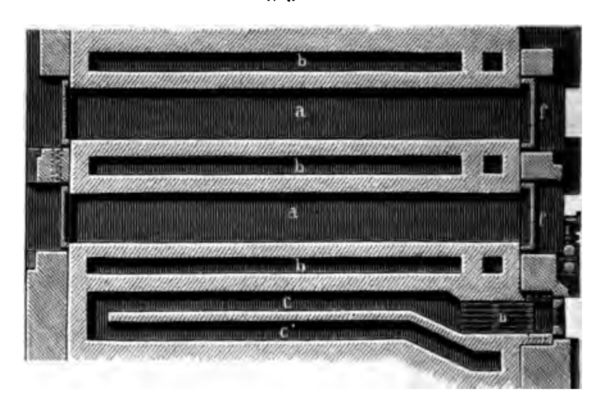
ie letzte zu Terrenoire errichtete Batterie von 100 Oefen kostete etwa 0 Mk.[1]), einschließlich aller Maschinen und Apparate zur Condensation benproducte, Schienenverbindungen, Koksbühnen u. s. w.; in England s erheblich billiger gewesen sein. Jeder Ofen ist 6 × 0,75 × 1,71 m nd nimmt eine Beschickung von 5 t Kohle auf, welche in 60 bis 72 Stunden t, so daß jeder Ofen per Tag 1100 bis 1400 kg Koks, oder wenigstens oks im Jahre producirt. Wenn die Anlage von vorn herein solid war, die Reparaturkosten äußerst gering. Für eine Batterie von 100 Oefen r Tagesproduction von 100 t Koks braucht man 48 Mann, einschließlich orarbeiter und zweier Maurer für Reparaturen. Der Lohn zu Terrenoire

---

[1]) Dies scheint ungemein wenig, und soll hier für die Richtigkeit dieser Zahl nicht werden; vergl. später bei Hüssener's Oefen.

einer langen, schmalen Kammer von etwas über Mannshöhe, indem horizontale Zickzackcanäle *bbb* sowohl in den seitlichen Scheidewänden als auch (*ccc*) unter der Sohle jedes Ofens angelegt sind. An einem Ende des Sohlcanals ist eine kleine Rostfeuerung *d*; über der Feuerthür ist eine Ausströmungsöffnung für das Koksofen-Gichtgas, um das auf dem Rost brennende Material zu entzünden. Man braucht hier nur sehr wenig Brennmaterial, nämlich etwas Koksabfall, nur um das Feuer immer brennend zu erhalten, und der Rost braucht nur alle 24 Stunden beschickt zu werden. Die Verbrennungsproducte gehen von *d* aus in einem Canal *c* unter der Ofensohle bis zu dem entgegengesetzten Ende und kommen in dem Canal *c'* unter der Ofensohle nach dem Feuerrande zurück; dann steigen sie in der Scheidewand zu dem obersten der drei Horizontalcanäle *bbb* auf und steigen in diesen auf einem Zickzackwege ab, um schließlich in einem Horizontalcanale *e* nach dem Kamin zu gehen. Mithin wird der Ofen von unten und von der Seite geheizt, ohne Luft einzulassen und Koks darin zu verbrennen. Die Kohle wird von oben beschickt und gleichmäßig ausgebreitet vermittelst Krücken,

Fig. 10.



die an den Arbeitsthüren *ff* eingeführt werden, welche während der Operation dicht verschmiert sind; sie dienen am Schlusse zum Herausdrücken des Koks mittelst eines Stempels. In der Mitte der Ofendecke ist das Gasrohr *g* mit hydraulischem Ventil *h*, welches den Durchgang vermittelst eines Vorsprungs schließt, der nach unten in eine ringförmige seinen Sitz umgebende Höhlung hineinreicht, in welcher er in den bei früheren Operationen gebildeten Theer und Ammoniakwasser eintaucht. Die flüchtigen Producte steigen in dem Rohre *g* auf und streichen durch ein System von Röhren, Fig. 11, welches durch äußere Benetzung abgekühlt ist, so daß Theer und Gaswasser verflüssigt und abgeschieden werden. Die Kühlröhren sind in einer pyramidalen Gruppe (Fig. 12) arrangirt, und von einem mit vielen Löchern durchbohrten Wasserrohre überragt. Hierauf geht das Gas in Gaswascher (Scrubber), wo mehr Ammoniakwasser gebildet wird, welches man durch wiederholten Gebrauch in den Waschern bis zur Sättigung anreichert. Nunmehr seiner werthvollen Nebenproducte beraubt, wird es durch Röhren nach der Ausströmungsöffnung über die Rostfeuerung geführt und ver-

brannt. Die Bewegung der Gase in den Oefen durch die Kühlröhren, Wascher und zurück zu der Feuerung geschieht vermittelst eines Beale'schen Exhaustors, wie er in Gasfabriken gebräuchlich ist.

Das Ausdrücken einer fertigen Beschickung vermittelst des Dampfstempels, welcher auf Schienen vor jeden Ofen gebracht werden kann, und die Neubeschickung aus den schon über den Mannlöchern bereit stehenden Wagen braucht nur 10 bis 15 Minuten in Anspruch zu nehmen. Der ausgezogene Koks wird wie sonst abgelöscht, und ist an Qualität dem aus Bienenkorböfen überlegen, besonders seitdem man die Oefen verengert hat (zuletzt auf 0,6 m); in der That wächst die Härte des Koks mit Verringerung der Ofenweite, weil die dünnere Schicht Kohlen dadurch in intensivere Hitze kommen kann. (In dieser Beziehung verhalten sich die Carvès- und Coppée-Oefen genau gleich, wie sich erwarten ließ.) In den 60 cm-Oefen wird jede Beschickung in 48 Stunden fertig gemacht.

Die Carvès-Oefen erzeugen 75 Proc. Koks aus derselben Kohle, welche in Bienenkorböfen nur 65 Proc. ergeben würde. Außerdem, und außer der Gewinnung von Theer und Ammoniak, genügt die Abhitze der Oefen zur Erzeugung von circa 20 kg Wasserdampf von $4\frac{1}{2}$ Atm. Spannung pro Stunde und Tonne Kohle, welche in Verkokung begriffen ist. Zu Bességes wird sämmt-

Fig. 11.

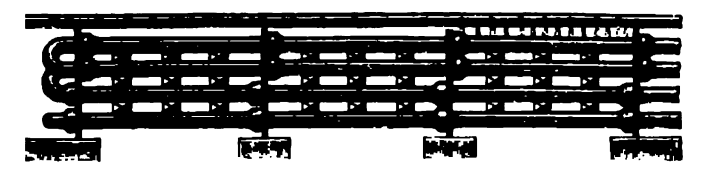


Fig. 12.



liche zur Fabrikation des Koks und der Nebenproducte erforderliche Maschinerie durch auf diesem Wege erzeugten Dampf getrieben, und es bleibt noch ein großer Ueberschuß für andere Zwecke. Eine Batterie von 100 Oefen liefert Dampf für 400 Pferdestärken im Ueberschuß (ähnlich wie auch beim Hoffmann-Otto-Ofen). Der im Carvès-Ofen erzeugte Koks hat nicht das silberweiße Aeußere und das lange, säulenförmige Gefüge des Bienenkorb-Koks, sondern ist eher grau und von kürzerem Gefüge; aber er ist ganz ebenso dicht und hart.

Die letzte zu Terrenoire errichtete Batterie von 100 Oefen kostete etwa 300 000 Mk.[1]), einschließlich aller Maschinen und Apparate zur Condensation der Nebenproducte, Schienenverbindungen, Koksbühnen u. s. w.; in England würde es erheblich billiger gewesen sein. Jeder Ofen ist $6 \times 0{,}75 \times 1{,}71$ m groß, und nimmt eine Beschickung von 5 t Kohle auf, welche in 60 bis 72 Stunden fertig ist, so daß jeder Ofen per Tag 1100 bis 1100 kg Koks, oder wenigstens 360 t Koks im Jahre producirt. Wenn die Anlage von vorn herein solid war, so sind die Reparaturkosten äußerst gering. Für eine Batterie von 100 Oefen mit einer Tagesproduction von 100 t Koks braucht man 48 Mann, einschließlich zweier Vorarbeiter und zweier Maurer für Reparaturen. Der Lohn zu Terrenoire

[1]) Dies scheint ungemein wenig, und soll hier für die Richtigkeit dieser Zahl nicht gebürgt werden; vergl. später bei Hüssener's Oefen.

betrug 184½ Fr., sage 1½ Mk. pro 1000 kg Koks; die Gesammtproductionskosten des Koks zu Bességes sind etwa 3 Fr., einschliesslich Arbeitslohn, Reparaturen u. s. w. Die hauptsächlichsten Vortheile des Verfahrens sollen sein: ein um 10 Proc. grösseres Ausbringen an Koks und ein Gewinn von etwa 4 Mk. für Nebenproducte (heutzutage müsste diese letztere Zahl bedeutend erniedrigt werden, entsprechend den Preisen für Theer und Ammoniak); auch die fast völlige Abwesenheit von Hüttenrauch.

Wichtig ist eine aus unabhängiger Quelle stammende Beschreibung der mit einer Batterie von 25 Carvès-Oefen in Nordengland (auf Pease's Zechen bei Crook) erhaltenen Resultate, von dem Hüttenmeister Rob. Dixon[1]). Die dortigen Oefen haben 7 × 2 × 0,6 m und halten 4½ t Kohlen per Ofen. Oben auf liegt ein 25 cm-Gasrohr mit Ventilkasten für jeden Ofen. Das Gas wird durch einen Beale'schen Exhaustor von 68 cm Durchmesser abgesaugt, welcher stündlich circa 850 cbm Gas bei 80 Umdrehungen per Minute bewältigt, mit einem Aufwand von 3 Pferdestärken. Das Brennmaterial für die Ausdrückmaschine beträgt 12½ kg pro Ofen. Die Condensationsanlage besteht aus 10 Reihen von 25 cm weiten gusseisernen Röhren von je 10 m Länge in Form einer Schlange, über die ein 10 cm weites durchlöchertes Rohr einen Regen von Wasser (4½ cbm pro Stunde) ergiesst; ferner drei cylindrischen Gaswaschern, 2 m weit und 4 m hoch, die durch 20 cm-Gussröhren mit einander verbunden sind, und zwei grossen gusseisernen Waschern. Alle feuerfesten Ziegel und Formsteine, welche wichtige Stellen einnehmen, wurden sorgfältig abgeschliffen, um alle Fugen vollkommen gasdicht zu machen, und die Oefen zeigen in der That keine Spur von Abnutzung. Die Kosten der 25 Oefen waren:

Für Ziegel, Kalk etc.	Pfd. St.	1300. 8. 4
Arbeitslohn	„ „	1517. 16. 10
Diverses	„ „	276. 17. 10
Eisentheile	„ „	1129. 19. 4
Ausdrückmaschine	„ „	472. — —
Drei Gaswascher	„ „	115. — —
Exhaustor	„ „	247. 14. —
Sechs Reservoire	„ „	500. — —
Zwei Dampfpumpen für Gaswasser und Theer	„ „	101. — —
	Pfd. St.	5660. 12. 4

(etwa 115 000 Mk.) oder Pfd. St. 226. 8. 6 (= circa 4600 Mk.) pro Ofen, d. i. ohne die (erst später patentirten) Regeneratoren. Die Kosten einer zweiten Batterie von 25 Oefen würden nur Pfd. St. 3973. 15. 6 (sage 80 000 Mk.) sein, da die meiste Maschinerie dafür auslangen würde; für 50 Oefen kämen also die Gesammtkosten auf Pfd. St. 192. 13. 9 (= circa 4000 Mk.) pro Ofen, und für 100 Oefen auf Pfd. St. 179. 2. 2 (= circa 3600 Mk.) pro Ofen;

[1]) Journ. Iron and Steel Institute 1883, Nr. 2; Journ. Soc. chem. Ind. 1883, p. 404.

aber dies schließt nicht die Patentgebühr und das Gezähe ein. Bienenkorböfen kosten in derselben Localität Pfd. St. 57. 10. 9 (sage 1150 Mk.) pro Ofen.

Das Ergebniß einer Arbeitsperiode von 215 Tagen mit den 25 Oefen war, daß die Kohlen 77,03 Proc. guten Koks, d. i. 15 Proc. mehr als im Bienenkorbofen ergaben; daneben pro Tonne Kohlen $6^1/_2$ Gallonen (sage 31,5 kg) Theer und 27,70 Gallonen (sage 125 Liter) Ammoniakwasser von 4,7 bis 5,4° Beaumé. Die Kosten der Verkokung, einschließlich der mit Gewinnung der Nebenproducte verknüpften Arbeit betrugen 2 sh. 3. 96 d. pro Tonne Koks (= 2. 45 Mk.) oder 1 sh. 3. 31 d. (= 1. 40 Mk.) mehr als in den alten Bienenkorböfen. Das Aussehen des Koks ist anders als das des Bienenkorb-Koks; es fehlt ihm der Silberglanz und die zerklüftete Structur des letzteren; er tritt mehr in Form von großen kreisförmigen Blöcken von großer Stärke und Dichtheit auf, und erleidet weniger Bruch beim Füllen, Transport und Umleeren der Wagen. Obwohl wegen seines abweichenden Aeußeren ein gewisses Vorurtheil gegen ihn besteht, so verrichtet er doch alles, was man für Hohöfen oder Kupolöfen wünschen kann. Der einzige Uebelstand bei der Arbeit kam von der stark bituminösen Natur der verwendeten Kohlen, in Folge wovon in den Ventilkästen und Gasröhren Pechansammlungen eintraten, was sich aber durch Veränderung von deren Construction vermeiden läßt. Auch muß man stets einen gewissen Druck im Ofen unterhalten, um das Einsaugen von Luft und daher kommende Explosionen zu vermeiden; zu diesem Zwecke muß der Maschinist das Manometer auf dem Gasrohr zwischen den Oefen und dem Exhaustor fleißig beobachten, und öfters die vier Schraubenpflöcke in dem Gasrohr auf den Oefen öffnen, wobei Gas ausblasen und keine Luft eintreten soll. Wenn aber der inwendige Druck zu hoch wird, weil der Exhaustor zu langsam geht, so kann der Gasdruck auf die gußeisernen Verschlußthüren an den Stirnenden der Oefen die Verschmierung zum Abspringen bringen, wodurch eine große Menge Gas entweichen wird. — Ehe man diese Oefen mit Gas arbeiten lassen kann, muß man sie auf viel höhere Temperatur als Bienenkorböfen anheizen, und muß das Austrocknen und Anheizen sehr sorgfältig anstellen, da sie aus großen Chamotteblöcken gebaut sind, und durch unvorsichtiges Heizen am Anfange viel Schaden geschehen könnte. — Jede Beschickung braucht 60 bis 72 Stunden, aber dies könnte auf 48 Stunden reducirt werden, wenn man Regeneratoren anlegte und auch sonst die neuere französische Arbeitsweise einführte.

Die Carvès-Oefen sind 1883 durch die Einführung von Regeneratoren [1]) bedeutend verbessert worden. Fig. 13 bis 17 zeigen diese Einrichtung. Fig. 13 (a. f. S.) ist ein Längsschnitt durch einen Verkokungsraum und Querschnitt durch die äußeren Luft- und Rauchcanäle nach der Linie $\alpha\beta$, Fig. 15 (a. S. 62). Fig. 14 (a. S. 61) ist ein Längsschnitt durch die Scheidewand der Oefen nach der Linie $\gamma\delta$, Fig. 15. Fig. 15 ist ein in verschiedenen Höhen geführter

[1]) Patentirt von H. Simon, als Mittheilung von François Carvès, Engl. Pat. 554, 1883. Die im Text gegebenen Abbildungen stammen theils aus der Patentbeschreibung, theils von unpublicirten Detailzeichnungen, welche ich der Güte des Herrn Henry Simon verdanke.

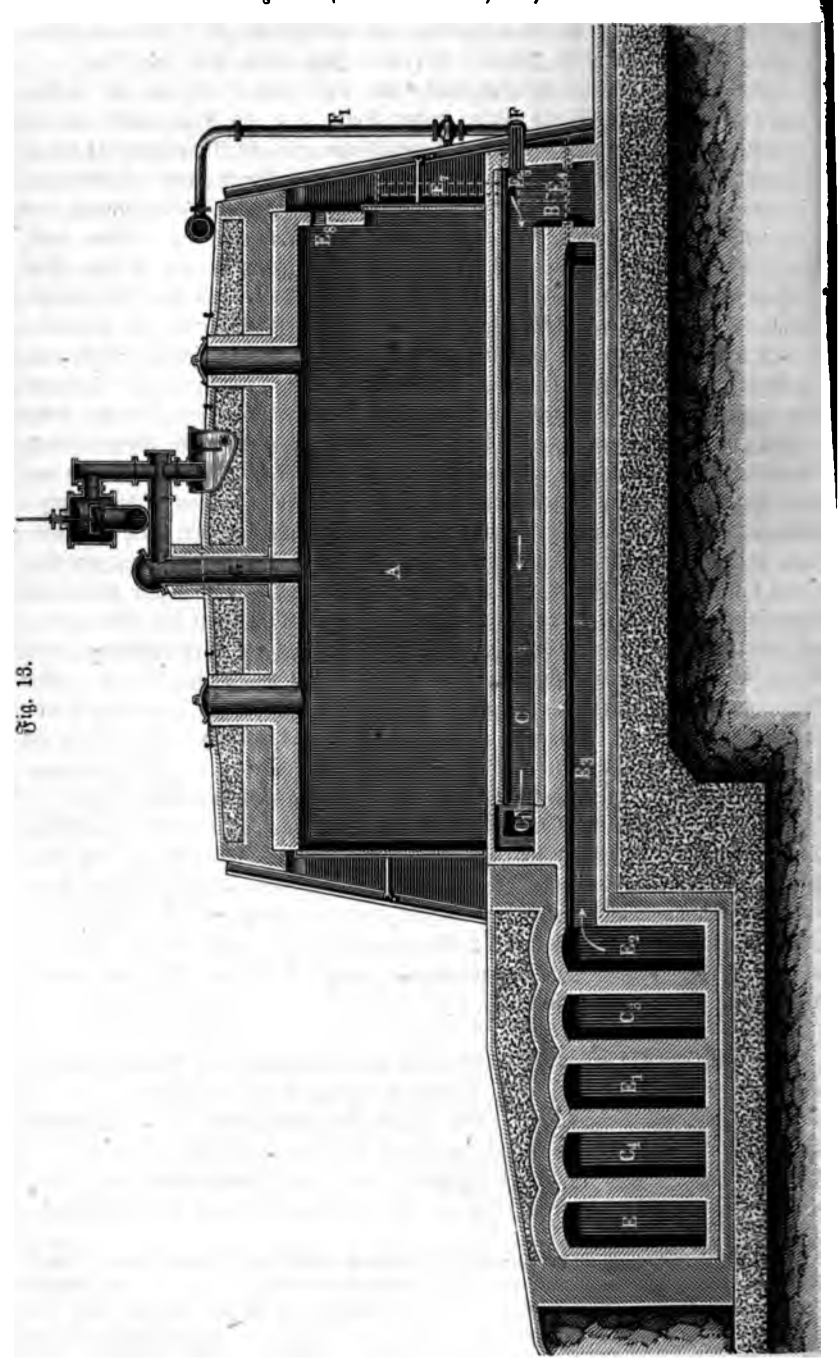


Fig. 13.

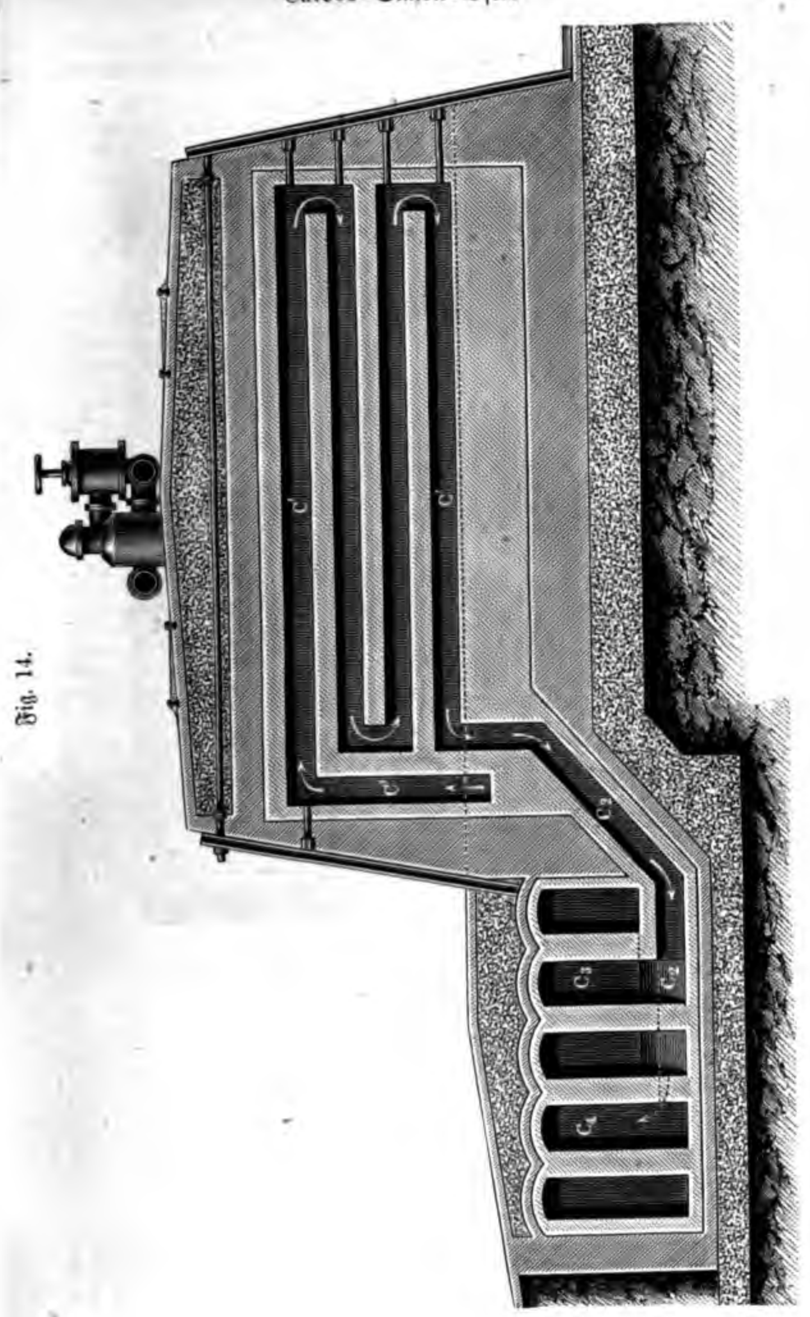


Fig. 14.

Horizontalschnitt der Oefen und Züge, Fig. 16 theils Vorderansicht, theils Quer-schnitt, Fig. 17 ein Horizontalschnitt der Rauch- und Luftcanäle in kleinerem Maßstabe. Man bemerke die Verkokungsräume $A\,A$ (45 bis 50 cm weit), di

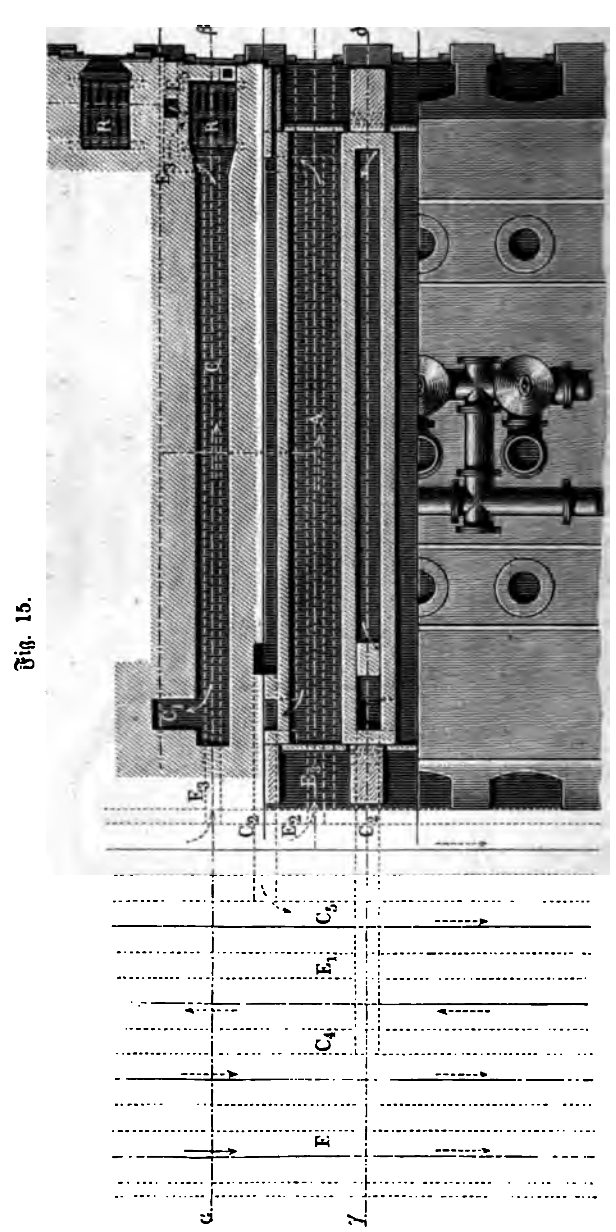
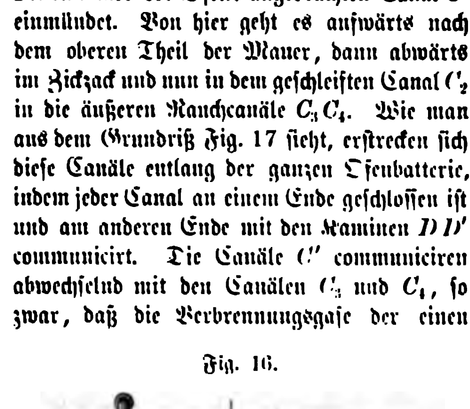


Fig. 15.

euerung B mit dem Zugcanal C, welcher von da nach dem anderen Ofenende ihrt, wo er seitlich in den in der Seitenmauer des Ofens angebrachten Canal C' einmündet. Von hier geht es aufwärts nach dem oberen Theil der Mauer, dann abwärts im Zickzack und nun in dem geschleiften Canal C'_2 in die äußeren Rauchcanäle $C_3 C_4$. Wie man aus dem Grundriß Fig. 17 sieht, erstrecken sich diese Canäle entlang der ganzen Ofenbatterie, indem jeder Canal an einem Ende geschlossen ist und am anderen Ende mit den Kaminen $D D'$ communicirt. Die Canäle C'' communiciren abwechselnd mit den Canälen C_3 und C_4, so zwar, daß die Verbrennungsgase der einen



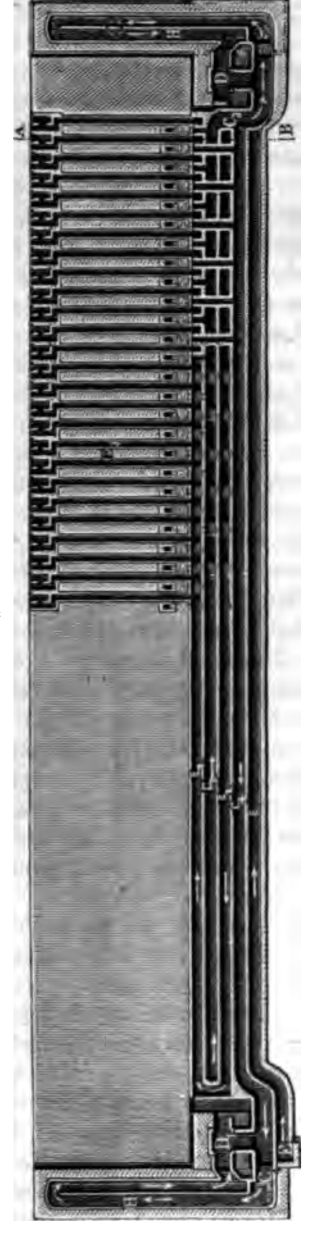


Fig. 16.



Hälfte der Oefen in den Canal C_3, und diejenigen der anderen Hälfte in den Canal C_4 abziehen, und daß der Abfluß der Gase nach den Kaminen $D D'$ in beiden Canälen in entgegengesetzter Richtung geschieht. Ein Luftcanal E erstreckt sich zuerst entlang der äußeren Seite von C_4, geht dann bei E_1 zwischen den beiden Rauchcanälen, kehrt um und geht bei E_2 entlang der anderen Seite von C_3. Von hier zweigen sich von dem Luftcanale Seitencanäle E_3 nach jeder Verkokungskammer ab und gehen unter C hindurch bis zu der Feuerung B, mit der sie durch die Oeffnungen $E_4 E_5$ communiciren.

Man sieht mithin, daß die atmosphärische Luft, welche in den Canal E bei E_6 eintritt, in diesem in Berührung mit den heißen Wänden von C_4 und C_3 fortstreichen und schließlich durch E_2 gehen muß, um dann stark erhitzt durch die Zweigcanäle E_3 in die Feuerungen der einzelnen Oefen einzutreten, wo sie zur Verbrennung des Heizgases dient. In manchen Fällen unterhält man die Verbrennung des Gases durch ein kleines Feuer auf dem Roste in B. In E streicht die Luft in der zu dem Gasstrome in C_4 entgegengesetzten Richtung, und in E_1 entgegengesetzt zu dem Gasstrome in C_3, so daß in beiden Fällen die kalte Luft in Berührung mit den am meisten abgekühlten Theilen des Rauchcanals kommt und die Wärmeabgabe in wirksamster Form erfolgt. Da die Luft schon bei ihrer Passage durch EE_1 bedeutend erhitzt wird, so kann sie bei ihrer Passage durch E_2, welcher Canal ein wenig in Berührung mit dem Ofenmauerwerk kommt, keine merkliche Menge Wärme daraus absorbiren, und selbst diese kleine Absorption kann man ganz vermeiden, wenn man die Canäle so anordnet, daß sie mit dem Ofenmauerwerk nur bei ihrer Einmündung in Berührung kommen.

Die heiße Luft tritt in die Feuerung durch die Oeffnungen E_4 und E_5 ein, welche letztere ganz nahe an der Einmündung F für das Heizgas ist, das durch das Rohr F_1 zuströmt, während die Oeffnung E_4 dazu dient, um nach Bedürfniß dem kleinen Feuer auf dem Roste Luft zuzuführen. Der Heißluftcanal wird am besten in der Stirnwand der Oefen hinauf geführt, wie es bei E_7 gezeigt ist, um bei E_8 oder an einem anderen passenden Punkte mit dem oberen Theile des Zuges C_1 zu communiciren, so daß ein Theil der dort eintretenden heißen Luft die Verbrennung von etwa noch vorhandenen unvollständig verbrannten Gasen bewirken kann. Die von den Oefen abdestillirenden brennbaren Gase entweichen durch G und werden durch passende Röhren zu irgend einem der bekannten Apparate zur Condensation und Entfernung von Theer und Ammoniak geführt. Das rückständige Gas wird dann ganz oder theilweise zur Heizung der Koksöfen verwendet, zu welchem Zwecke man es entweder durch das Rohr F_1 und das Mundstück F direct in die Feuerung B einführen kann, oder man wärmt es zuerst vor durch Passage durch ein in oder dicht bei den Zügen C_4 C_3 belegenes Rohr. Da jedoch die Menge des Heizgases nur klein ist im Verhältniß zu der der Verbrennungsluft, so ist in den meisten Fällen der durch seine Vorwärmung erzielte Vortheil nicht groß genug, um die weiteren Kosten und größere Complication eines Erhitzungsapparates dafür zu rechtfertigen.

Wie man aus Fig. 17 sieht, kann man die Rauchgase, ehe sie durch die Kamine D entweichen, erst durch die Züge H von Dampfkesseln, Verdampfungspfannen u. s. w. gehen lassen, um die Abhitze noch besser auszunutzen.

Das Patent schließt noch eine andere Modification ein, wobei nur ein äußerer Rauchcanal vorhanden ist, in welchen alle Canäle der einzelnen Oefen einmünden, und auf dessen beiden Seiten Luftcanäle so angeordnet sind, daß die äußere Luft in entgegengesetzter Richtung zu dem Strome der Rauchgase streicht. Bei einer weiteren Modification sind keine besonderen Luft- und Rauchcanäle vorhanden, sondern dieselben Canäle dienen abwechselnd zur Aufnahme der Hitze von den Rauchgasen und zur Abgabe derselben an die Speiseluft, ähnlich wie in den (von Hoffmann u. Otto für die Coppée-Oefen angewendeten) Siemens-Regeneratoren.

Der Erfinder legt besonderes Gewicht darauf, daß er die Regeneratorcanäle außerhalb der Oefen angelegt hat, nicht in den Wänden der letzteren, weil im letzteren Falle den Oefen zu viel Hitze entzogen wird und ihre Temperatur unter die für die richtige Verkokungsarbeit passende Höhe kommt.

Aus einem neueren Vortrage von H. Simon[1]) erhellt, daß jetzt in England drei Anlagen von beziehungsweise 50, 35 und 25 Oefen nach dem Simon-Carvès-Systeme mit Regeneratoren in Arbeit stehen. Die Oefen zu Bear Park, welche 30 cm länger als die in Crook (S. 57) sind, nehmen $4^1/_2$ Tonnen Kohlen auf und brauchen dafür etwas mehr als 48 Stunden, wegen der unregelmäßigen Arbeit über Nacht und Sonntags. Simon behauptet, daß diese Oefen solider als die Coppée'schen seien, deren äußerst dünne Wände bei der extremen Hitze leicht durchbrennen können, ohne daß man sie untersuchen könnte; ferner, daß es zu schwer sei, den heißen Gasstrom gleichmäßig über alle die kleinen Canäle des Coppée-Systems zu vertheilen, und daß die Gase bei der Passage durch eine Canallänge von 2 m [es sind doch viel mehr, einmal auf, einmal ab und am ganzen Boden hin] nicht Zeit haben, ihre Hitze abzugeben, während beim Carvès-Ofen das Gas 30 m lang in einem ungetheilten Canal streicht. Daher hätten die Regeneratoren bei dem ersteren System viel mehr Arbeit als bei dem letzteren. Schließlich wird betont, daß ein continuirlicher Regenerirungsproceß gleichförmigere Resultate als ein solcher, der mit dem Wechsel der Regeneratoren steigt und fällt, ergeben müsse. Der Koks aus den neuen Oefen werde zu höherem Preise als irgend ein anderer für Kupolöfen verkauft; in Bezug auf Hohöfen bestehe in England noch ein gewisses Vorurtheil, welches in Frankreich, Deutschland und Belgien ganz aufgehört habe. Die Condensationseinrichtung sei sehr einfach, aber so wirksam, wie man es nur wünschen könne. Ein Versuch, die rotirenden Exhaustoren durch Körting'sche Injectoren zu ersetzen, sei fehlgeschlagen.

Aus weiteren, mir von Herrn H. Simon direct zugekommenen Angaben erhellt, daß das Ausbringen an Koks etwa 77 Proc. in Durham, 69 Proc. in Accrington und 62 Proc. in Staffordshire ist. Das Ausbringen an Ammoniak, ausgedrückt als Sulfat, ist 1 bis $1^1/_4$ Proc. bei nordenglischer, und 2 Proc. bei Staffordshire-Kohle. Das Ausbringen an Theer schwankt von 3 bis 4 Proc.; sein specifisches Gewicht ist durchschnittlich 1,1, und er ist jedem anderen bei hoher Temperatur erzeugten Theer an Qualität gleichkommend. Die Luft wird in dem Regenerator etwa auf 430 bis 480° erhitzt; in den Ofenzügen herrscht etwa folgende Temperatur. Im obersten Zuge C_1 (Fig. 14 und 16) ist sie 1130 bis 1180°; im zweiten Zuge, wo mehr Luft zutritt, 1260 bis 1278°; im dritten Zuge 1100 bis 1120°; in dem untersten Seitenzuge 1125 bis 1130°; in den Sohlcanälen C 1540 bis 1565°. Im obersten Zugcanal schmilzt Kupfer, und im Sohlcanal Eisen. In einigen der Canäle lassen sich nur die besten Dinasziegel anwenden, weil nichts anderes der ungeheuren Hitze Widerstand leistet. Die Vertheilung der Hitze in den Seitenwänden ist sehr gleichmäßig, so daß der Verkokungsraum völlig ausgenutzt wird. Die Kohle wird beinahe bis zum Scheitel des Gewölbes eingefüllt und bis zu den Thüren abgeebnet, während

[1]) Journ. Iron and Steel Institute 1885, No. 1.

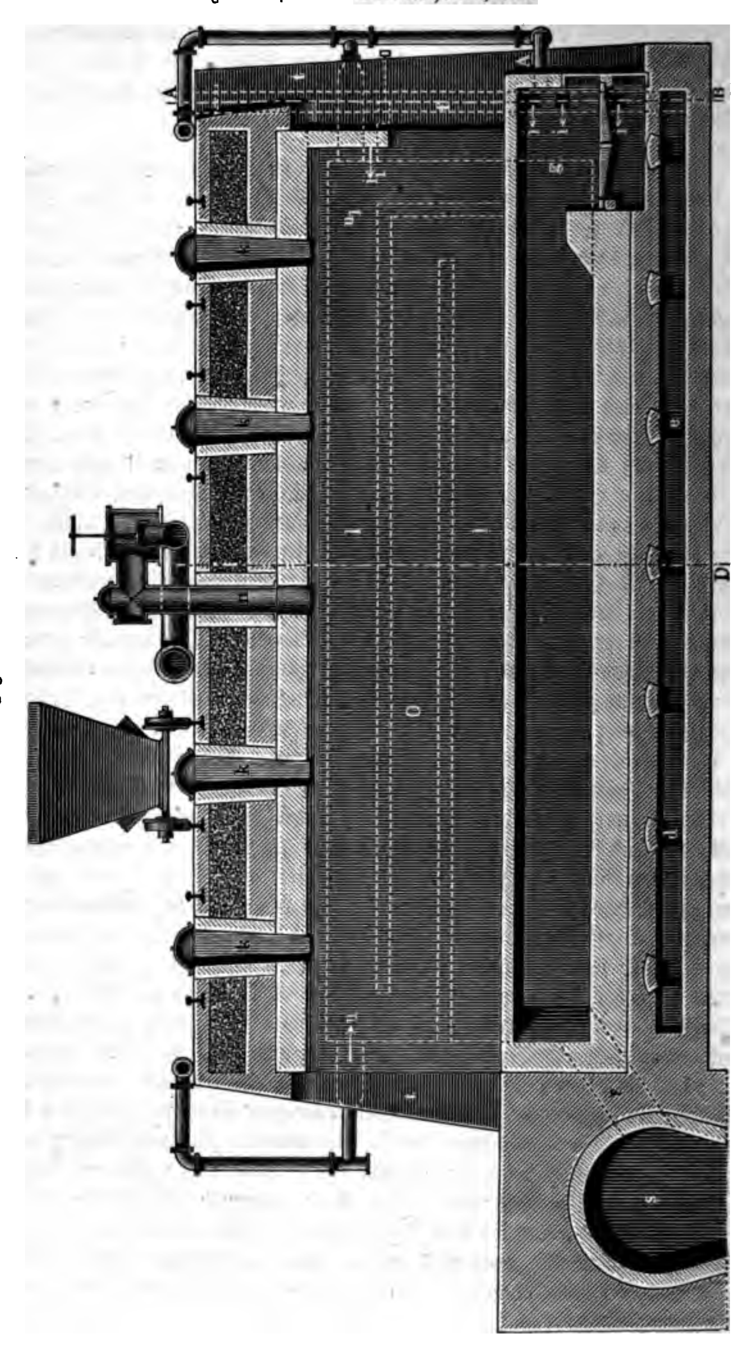


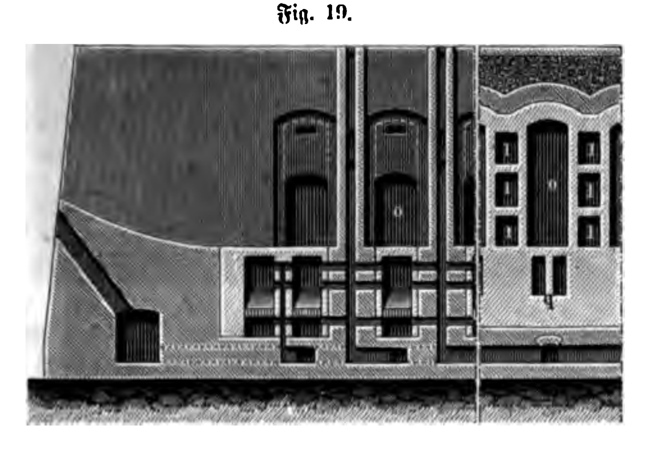
Fig. 18.

i anderen, die Hitze nicht so gut vertheilenden Oefen ein Theil des Raumes, elcher den Thüren zunächst liegt, nicht zum Verkoken benutzt werden kann. 'egen der großen Einfachheit der Construction sollen die Erbauungskosten dieser efen, sowie die Unterhaltungskosten, sehr mäßige sein.

Der große Unterschied in den Erbauungskosten der Otto-Oefen in Westfalen S. 52) und der Carvès-Oefen in Crook (S. 57) dürfte wohl auf folgendem Wege zu erklären sein. Die letzteren haben keinen Regenerator und sind viel einer als die ersteren (mit $4^1/_2$ t Fassung gegenüber $6^1/_2$ t); feuerfeste Steine sten in Westfalen etwa doppelt so viel wie in Durham, und Eisentheile sicher ach mehr; die westfälische Condensationseinrichtung ist viel ausgedehnter als e in Crook, indem alle Maschinen in duplo vorhanden sind, zur Vorsorge für nfälle; auch ist in Westfalen ein großer Gasbehälter, ein Feldmann'scher mmoniakapparat und massive Gebäude für die ganze Condensationseinrichtung ngerichtet, was alles in Crook fehlt. Man darf daher keine directe Vergleichung er Kosten beider Systeme nach den oben gegebenen Zahlen anstellen. Daß an ch die Carvès-Oefen nicht weniger, sondern eher mehr als Otto-Oefen nter gleichen Bedingungen kosten, scheint aus den Kosten der Hüssener-Oefen iehe unten) hervorzugehen, welche entschieden weniger complicirt als die neuen, it Regenerator versehenen, Carvès-Oefen sind.

Eine andere Modification des Carvès-Ofens, ebenfalls mit Lufterhitzung, ist on A. Hüssener construirt worden (D. R.-P. 16923 u. 20196), und sind 100 lcher Oefen in Westfalen erbaut worden. Fig. 18, Fig. 19 und Fig. 20 (a. f. S.)

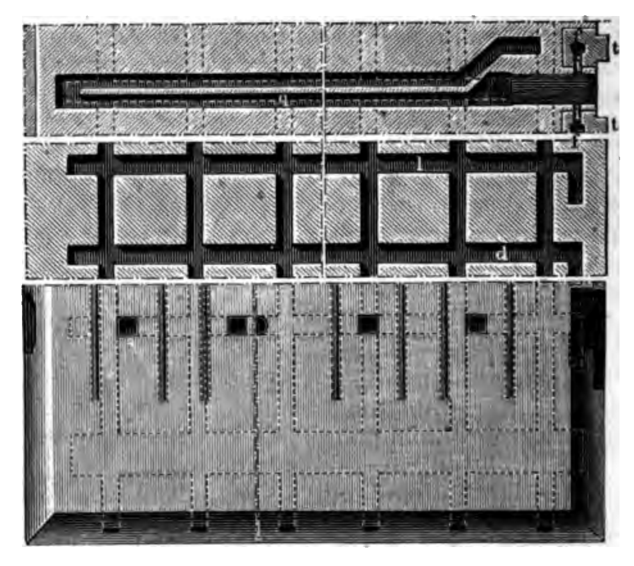
Fig. 19.



igen diese Oefen. Ihre Dimensionen sind 9 m × 0,575 (im Mittel, etwas nisch) × 1,800 m. Ihr nutzbarer Raum ist 88 Proc. des Gesammtraums id faßt $5^1/_2$ t feingesiebter, trockener Kokskohlen. Die Beschickung geschieht irch 4 Füllöffnungen *kk*; die Stirnenden sind durch Angelthüren geschlossen; e Entleerung geschieht durch die gewöhnliche Preßmaschine. Die Stirnen der vischen je zwei Oefen befindlichen Wände sind mit gemauerten Pfeilern *l* ab-

gestrebt, welche zugleich die Canäle vor dem Eindringen atmosphärischer Luft schützen. Die Gase werden aus dem Gasfang *m* mittelst eines Exhaustors in die Condensations- und Waschapparate abgesaugt und in die Oefen durch das Rohr *a* über der Rostfeuerung *g* gedrückt, wo sie sich entzünden. Die Flamme zieht sich um den Sohlcanalscheider *q* herum, steigt zum obersten Canal *l* auf und geht abwärts durch die beiden anderen Horizontalcanäle *ll* und den Fuchs *r* in den Hauptcanal *s*. Die Mündung des Gaseinlaßrohres *a* ist ein ringförmiges Doppelrohr, ähnlich dem Bunsen'schen Brenner. Durch das innere Rohr strömt Luft, durch das Ringstück Gas; beide treten gleichzeitig in *g* ein. Auf dem langen Wege, welchen die Verbrennungsproducte bis zum Abhitzcanal zurückzulegen haben (über 30 m), kühlten sie sich zu sehr ab und die Oefen gingen nicht heiß genug, während die Sohle schmolz. Um dies zu vermeiden, führte Hüssener (um dieselbe Zeit als Carvès sein neues Patent, S. 59, nahm) ebenfalls eine Vorerwärmung der Luft ein, welche in den Canälen *de* auf etwa

Fig. 20.



300° stattfindet; sie wird dann durch das Schächtchen *f* in dem Strebpfeiler *t* einmal durch *i* in den Rostfeuerungsraum *g*, das andere Mal durch i_1 in den oberen Wandcanal *l* geführt und an beiden Stellen mit Gas gemischt. Die Gasmischung war auch so nicht vollkommen; aber nach Einführung weiterer Gaszuführungen *u* und *u'* konnte man die Rosthülfsfeuerungen außer Betrieb setzen und die Retorten mit Gas allein heizen. (Es scheint ziemlich klar, daß diese Art der Feuerung nicht so günstig wie die von Otto wirkt, bei der noch eine Menge Gas für andere Zwecke disponibel bleibt.)

Die Baukosten von 100 Hüssener-Oefen zu Gelsenkirchen betrugen (nach der veröffentlichten Bilanz der Kohlendestillationsgesellschaft):

Für Utensilien	Mk.	2 689,33		
„ Gebäude	„	113 225,38		
„ Maschinen und Eisentheile	„	416 624,43		
„ Eisenbahn	„	38 193,48		
„ Brunnen u. Wasserteich	„	30 953,60		
	Mk.	601 686,22	=	6 016,88 pro Ofen
„ Koksöfen	„	326 475,51	=	3 264,75 „ „
„ Grund und Boden .	„	105 655,15	=	1 050,55 „ „
	Mk.	1 033 816,88	=	10 338,16 pro Ofen

Die Oefen werden alle 60 Stunden mit je $5^1/_2$ t bituminöser Kokskohlen schickt, was pro Jahr 700 t oder etwa $^2/_3$ des Betrages der Otto-Oefen ausacht. Das Ausbringen ist nach Hüssener[1]):

	Aus Gaskohle	Aus fetter Kokskohle
Stückkoks	61,70	75,00 Proc.
Kleinkoks	3,50	0,80 „
Lösche	9,18	1,20 „
Theer	2,72	2,77 „
Schwefelsaures Ammoniak .	0,924	1,10 „

Das Ammoniakwasser hat durchschnittlich $3^1/_2{}^0$ Beaumé = 1,655 Proc. H_3. Der Theer ist sehr dünnflüssig; sein specifisches Gewicht differirt nur enig von demjenigen des Gaswassers. Nach einer Analyse von Dr. Greiff lovember 1882) giebt derselbe:

59,83 Proc. Destillat,	0,59 Proc. Benzol, 80 bis 100° C.
39,51 „ Pech,	0,49 „ „ 100 „ 140° „
1,66 „ Verlust,	0,39 „ Auflösungsnaphta,
	1,37 „ reines Phenol,
	0,95 „ Reinanthracen.

Das Ausbringen an Phenol und Anthracen wäre danach viel höher als i Gastheer, was doch wohl der Bestätigung durch die wirkliche Praxis bedarf.

Beschaffenheit des mit verschiedenen Koksöfen erhaltenen Theers.

Wir haben diesen Gegenstand schon mehrfach früher berührt (S. 16, 41 ıd 53). Derselbe ist am ausführlichsten von Watson Smith behandelt worn[2]). Hier kann ich nur einen kurzen Auszug aus seinen Arbeiten geben.

Der Theer oder das Theeröl aus den Jameson-Oefen hat ein specifisches ewicht von 0,960 bis 0,994. Es enthält kein Benzol, ein wenig Toluol, etwas ehr Xylole. Der größte Theil besteht aus zwischen 250° und 350° siedenden

[1]) Stahl und Eisen 1883, S. 405. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 403 et 15; 1884, p. 9 et 64; 1885, p. 451.

Oelen, augenscheinlich von der Methanreihe, von geringem Werthe als Brennöl und auch nur untergeordnetem Werthe als Schmieröl. Aus den höher siedenden Oelen (bis zu dem Punkte, wo in der Retorte Pech zurückbleibt) scheidet sich ein wenig Paraffin vom Schmelzpunkt 58° ab. Durch Behandlung des Rohöls mit Aetznatron ließen sich viel Phenole extrahiren, wobei aber keine Carbolsäure war, vielmehr fast alles zwischen 235° und 300° überdestillirte und den complicirten Phenolen aus Holztheer-Kreosot ähnelte. Naphtalin und Anthracen sind abwesend. Ueberhaupt gehört der Jameson-Theer augenscheinlich zu den bei niedriger Temperatur erzeugten, und kann nicht mit dem Gastheer zusammengestellt werden. W. Smith hält ihn für ein gutes Mittel zum Imprägniren von Holz. Seine Resultate stimmen mit den im Jahre 1873 von Behrens mit Theer aus den Pauwells-Oefen erhaltenen überein (S. 16).

H. E. Armstrong[1]) glaubt, daß der Jameson-Theer resp. Oel dadurch „verbessert“ werden könne, daß man ihn durch glühende Röhren gehen lasse, und daß er daher „an sich“ werthvoller als der Theer aus geschlossenen Koksöfen sei. Diese merkwürdige Idee, sowie seine Meinung, daß die Construction der Bienenkorb- oder Jameson-Oefen dem Ideal eines Koksofens näher komme als die geschlossenen Oefen von Carvès u. s. w., stehen im directen Gegensatz zu meinen eigenen Ansichten und, wie ich glaube, zu denen der meisten Fachmänner. Watson Smith, der schon 1883 im Begriff war, obige Idee zu patentiren, dies aber wieder aufgab, giebt als Grund hiervon an, daß die Kosten und Verluste des Verfahrens ruinös sind, wenn man nicht dieses Oel beinahe umsonst haben könne — und dies ist auch ganz meine Meinung.

Eine neuere Analyse vom Jameson-Theer aus anderer Quelle[2]) hat die früheren Schlüsse durchaus bekräftigt.

Der Theer von den Simon-Carvès-Oefen auf Pease's Zeche (S. 58) ist schwarz und dick, vom spec. Gew. 1,106 und durchaus dem Londoner Gastheer ähnlich, insofern als er viel mehr Naphtalin und Anthracen, aber weniger Benzol, Toluol, Xylol und Carbolsäure als Lancashire-Theer enthält; Paraffin fehlt ganz. Die fractionirte Destillation von 2410 ccm ergab:

unter	120°	6,2	Volumproc.	Wasser,
„	120°	1,6	„	Naphta,
„	210°	2,9	„	Oel,
„	220°	1,3 }	„	fast ganz festes Naphtalin,
„	230°	0,5 }		
„	300°	18,6	„	Naphtalin, Anthracen und intermediäre Oele,
über	300°	34,2	„	meist festes Rohanthracen mit wenig rothem Oel,
Rückstand		30,5	Gewichtsproc.	halb verkoktes Pech, mit Ammoniak gesättigt.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 451. [2]) Watson Smith, Industries 1886, p. 162.

Eine Bestimmung des Rein-Anthracens nach Luck's Methode ergab den ...chen Betrag von 0,73 Proc., wobei die geringe Menge des „rothen Oels" ...nstiges Moment für Alizarinfabrikation ist. Das Benzol scheint viel ...hen zu enthalten.

Eine Analyse von Theer derselben Herkunft von S. A. Sadler ergab ...ol.-Proc. Leichtöl, 20,4 Vol.-Proc. Kreosotöl mit viel Naphtalin, 34,2 dickes ...acenöl. Aus diesen Producten bekam man schließlich:

...asser	10	Proc. des Theers
...nzol, 50/90 Proc.	0,50	„ „ „
...flösungsnaphta, bei 150° 90 Proc. abgebend	0,60	„ „ „
...hwere Naphta	0,40	„ „ „
...he Carbolsäure	0,05	„ „ „
...eosotöl	46,50	„ „ „
...thracen	0,74	„ „ „
...ch und Verlust	41,21	„ „ „

Mit Theer aus anderen Simon-Carvès-Oefen, welche mit anderer ... (von Bear Park) und bei etwas höherer Temperatur gingen, erhielt ...son Smith folgende Resultate:

	a.	b.	c.	
Ammoniakwasser	—	—	7,44	Proc.
Leichtöl	5,12	5,12	6,28	„
Kreosotöl	7,44	—	11,99	„
Naphtalin	—	--	10,17	„
Dickes Anthracenöl	34,03	—	—	„
Rohanthracen	—	—	11,57	„
Naphta	3,05	—	—	„
Pech	45,17	—	57,29	„

Durch weitere Behandlung erhielt man daraus:

	a.	b.	
50/90 Proc. Benzol	0,703	—	Proc. vom Theer
Benzol vom Siedp. 80—100°	—	0,53	„ „ „
Toluol „ „ 100—120°	—	0,29	„ „ „
Auflösungsnaphta 90 Proc.	1,031	1,25	„ „ „
Brennnaphta 30 Proc.	0,434	0,20	„ „ „
Rohe Carbolsäure	0,305	—	„ „ „
Rohes Kresol	0,352	—	„ „ „
Roh-Naphtalin	—	1,00	„ „ „
Anthracen von 28 Proc.	2,396	—	„ „ „

... Gew. des Theers 1,15. 1 t Theer gab 1,44 Gallone (= 6,5 Liter) ...roc. Benzol und 21,9 kg 28 proc. Anthracen. Der Bear Park-Theer ähnelt ...alem Gastheer weit mehr als der von Crook; er enthält mehr Benzol und ...olsäure, aber doch immer noch weniger als der niedrigste Durchschnitt vom

Gastheer (= 0,5 Proc.). Er ist eher ärmer an Naphtalin und Anthracen, aber enthält doch genügend davon.

Eine Analyse des Theers der Otto-Oefen ist S. 53 gegeben worden.

Man hat die Idee geäußert[1]), daß Sodafabrikanten und andere Fabrikanten, deren Werke in Kohlendistricten liegen, ihre Oefen nicht wie gewöhnlich mit Kohlen heizen, sondern Koksproducenten werden sollten. Das Koksofengas und der Koks sollten ihnen als Brennstoff dienen, während der Theer (Oel) und das Ammoniak den Werth des zu verkokenden Kleinkohlenabfalls decken würden. Sie würden mithin ihren Brennstoff umsonst haben. Eine ernste Prüfung dieses blendenden Gedankens zeigt, daß er unausführbar ist, ganz sicher mit dem Jameson-Verfahren, welches Weldon im Sinne hatte. Wir werden weiter unten sehen, ob es praktischer wäre, die ganze Kohle in Generatorgas zu verwandeln und die Nebenproducte dabei zu gewinnen. J. Levinstein[2]) glaubt, daß die von Weldon erwähnte Anregung durchführbar wäre, wenn ein Fabrikant mindestens 300 t Kohle wöchentlich verkokte und dabei das Gas mit flüssigen Absorptionsmitteln zur Gewinnung des Benzols behandelte. Wie es mit diesem Verfahren steht, haben wir S. 29 ff. gesehen; unter jetzigen Verhältnissen ist es durchaus unrentabel. Nach Levinstein's Ansicht würden der Koks und das Gas zusammen an Heizwerth etwa der verkokten Kohle gleichkommen; aber dies kann augenscheinlich nicht der Fall sein, da der Theer herausgenommen wird, und da die von den Gasen aus dem Koksofen mitgenommene Hitze verloren geht, wenn man die Gase zur Gewinnung der Nebenproducte abkühlt. Scheurer-Kestner[3]) berechnet in der That den Verlust an Heizkraft bei der Umwandlung von Kohle in Koks und Gas auf 19,3 Proc.

C. Theer (und Ammoniak) aus Gasgeneratoren.

Nachdem es erwiesen war, daß man die Koksfabrikation vortheilhaft mit der Gewinnung von Theer und Ammoniak verbinden könne, war es ein sehr nahe liegender Gedanke, diese Gewinnung von Nebenproducten auf das Generatorgas auszudehnen. Verschiedene Versuche sind in dieser Richtung gemacht worden, aber wir werden nur zwei derselben erwähnen.

Sutherland (E. P. 3891, 1883) setzt zu der Kohle eine Substanz, welche zugleich Wasserstoff und eine Säure auszugeben im Stande ist, am besten eine Lösung von Chlorcalcium. Ueberhitzter Wasserdampf wird ebenfalls verwendet, indem man zwei Gasgeneratoren mit einem continuirlichen Dampferhitzer verbindet, wobei das heiße Gas eines der Generatoren die Heizung besorgt. Der überhitzte Dampf streicht durch den anderen Generator und bringt durch Reaction auf den Kohlenstoff des Brennstoffes „Wassergas“ hervor. Die Gase läßt man durch passende Apparate zur Abscheidung von Theer und Ammoniak gehen. Die Einzelheiten des Apparates können hier nicht gegeben werden.

---

[1]) Erwähnt von Weldon, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 8. [2]) Ebendas. p. 217. [3]) Compt. rend. 97, 179.

Der Theer aus Sutherland's Gasgeneratoren ist von Watson Smith untersucht worden [1]). Sein spec. Gew. ist 1,08; er ist dem Gas-Retortentheer ähnlicher als Jameson-Theer oder Hohofentheer, riecht aber anders. Durch Destillation erhielt man daraus:

unter 230°	5,44 Vol.-Proc. Oel vom spec. Gew.	0,956
von 230 bis 300° . . .	10,00 „ „ „ „ „	0,996
„ 300° bis zum anfangenden Erstarren des Destillats. . . .	14,48 „ „ „ „ „	0,990
beim Abkühlen erstarrende Destillate. . . .	10,40 „ „ „ „ „	0,996
Koks	30,50 Gew.-Proc.	
Wasser und Verlust. . .	32,60 „	

Bei der Rectification der drei ersten Producte erhielt man:

unter 160°	0,16 Vol.-Proc. des Theers an Oel
A. von 160 bis 210°.	0,90 „ „ „ „ „
B. „ 210 „ 220°.	2,04 „ „ „ „ „
C. „ 220 „ 230°.	15,50 „ „ „ „ „
bis zum anfangenden Erstarren der Oele	6,96 „ „ „ „ „
weiches Paraffin	2,76 „ „ „ „ „

Die Oele A. B. C. waren hellgelb, dunkelten aber beim Stehen nach. Es waren auch etwas Phenole da; Carbolsäure konnte jedoch nicht abgeschieden werden. Naphtalin und Anthracen fehlten ganz, Benzol fast ganz. An Paraffin ließen sich 6,7 Proc. des Theeres abscheiden.

Mithin ist der Sutherland-Generatortheer ganz verschieden von Gastheer, und ähnlicher dem Jameson-Theer, aber noch unreiner; ohne Umdestilliren könnte er kaum zum Kreosotiren verwendet werden.

L. Mond hat verschiedene Patente zur Abscheidung von Theer und Ammoniak aus Generatorgas entnommen (E. P. 3821 und 3923 von 1883, und 8973, 1885); aber da dabei das Hauptgewicht auf das Ammoniak gelegt wird und der Theer vermuthlich von dem aus dem Sutherland-Generator nicht sehr verschieden sein wird (auf niedrige Temperatur wird ausdrücklich Gewicht gelegt), so werden wir das Verfahren im 12. Capitel behandeln.

Abgesehen von den wirklich genommenen Patenten sind auch anderweitige Versuche gemacht worden, um Nebenproducte aus Generatorgasen zu gewinnen, aber stets ohne ökonomischen Erfolg. Nach einer mir privatim gemachten Mittheilung hat die Untersuchung eines Generatortheers, der nicht aus Sutherland's Generator stammte, erwiesen, daß eine verhältnißmäßig große Menge Anthracen zugegen war, aber leider zugleich so viel Paraffin, daß man unmöglich

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 9 et 64.

das Anthracen fabrikmäßig zu Chinon oxydiren könnte, während andererseits das Paraffin trotz aller Reinigungsversuche hartnäckig etwas Anthracen zurückhielt, und mithin beide Substanzen gegenseitig ihren Werth aufhoben.

D. Theer und Ammoniak aus Hohofengasen.

Die meisten Hohöfen werden mit Koks gespeist und aus ihren Gichtgasen können wir unmöglich Theer oder Ammoniak zu gewinnen hoffen. Anders steht es bei den mit Steinkohlen gespeisten Oefen, wo der oberste Theil des Schachtes gewissermaßen ein Verkokungsraum ist. Dieser Fall besteht in West-Schottland, wo sehr große Lager von „Splint-Kohle" [1]) vorkommen. Diese Kohle eignet sich sehr gut zum Hohofenbetrieb, da gewisse Arten derselben beim Koken nur wenig zusammenbacken und nicht decrepitiren. Schottische Splintkohle enthält durchschnittlich 40 Proc. flüchtige Bestandtheile, wovon 28 bis 35 Proc. Theer und Gas bilden, und giebt etwa 50 bis 55 Proc. aschenfreien Koks („fixed carbon"). Würde ihr Durchschnittsgehalt an Stickstoff (1,35 Proc.) sämmtlich als Ammoniak abgegeben, so würde dies 6,36 Proc. schwefelsaures Ammoniak vom Gewicht der Kohle ergeben, aber im Hohofen werden nur 17 bis 20 Proc. des Stickstoffs der Kohle in Ammoniak umgewandelt. Schon 1845 empfahlen Bunsen und Playfair die Gewinnung dieses Ammoniaks aus Hohofengasen und berechneten, daß der Ofen zu Alfreton $9^1/_2$ kg pro Tonne ergeben würde. W. Jones macht folgende Rechnung für die schottischen Hohöfen: Jede Tonne Kohle ergiebt durchschnittlich 16 Proc. ihres Stickstoffs als Ammoniak, d. i. = 10,3 kg schwefelsaurem Ammoniak und 54 bis 100 kg Theer, zum Theil in Dampfform bei der Temperatur der Gase an der Gicht, zum Theil mechanisch suspendirt. Außerdem ist noch eine große Menge Flugstaub vorhanden, der zuerst entfernt werden muß. Jeder Tonne Kohle entspricht ein Gasvolum von 3500 cbm bei 15,5°, oder bei 260° (die wirkliche Temperatur der Gichtgase schwankt zwischen 204° und 343°) von über 6500 cbm, wozu noch 135 bis 140 kg Wasser in Form von Dampf pro Tonne Kohlen kommen. Dieses Gasvolum ist dreizehnmal so groß wie das bei der Darstellung von Leuchtgas in Retorten aus einer Tonne Kohlen erhaltene.

Aus diesem enormen Volum von Gichtgasen sollen nun Theer und Ammoniak verdichtet werden. Erfahrung zeigt, daß dies am besten angeht, wenn man äußeren Druck auf das Gas wirken läßt. Saugung oder Druck nach innen kann nicht nur zu schlimmen Explosionen führen, sondern verringert auch das Ausbringen an Ammoniak, weil Luft eindringt und Ammoniak verbrennt. Der Theer läßt sich aus diesen Gasen nur schwer auswaschen, in Folge seiner physikalischen Beschaffenheit und seiner Suspension in einem so großen Gasvolum. Kühlen und Waschen wirkt hier lange nicht so gut, wie heftige mechanische Einwirkung, z. B. Schlagen mit Wasser und dergleichen.

[1]) W. Jones, Proc. Iron and Steel Ind. 1885; Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 737; hier finden sich auch Analysen solcher Kohlen.

Wenn alle Gichtgase der gegenwärtig in Schottland arbeitenden Hohöfen so behandelt würden, so würden sie etwa 18 000 t schwefelsaures Ammoniak, oder 22 Proc. der Jahresproduction von Großbritannien liefern.

Man kann die Methoden zur Gewinnung von Theer und Ammoniak aus Hohöfen wie folgt eintheilen:

I. Beruhend auf Condensation oder Abkühlung.

a. Verfahren von Alexander und McCosh (Gartsherrie-Verfahren);
b. Verfahren von Dempster (E. P. 11 250, 1884);
c. „ „ Henderson.

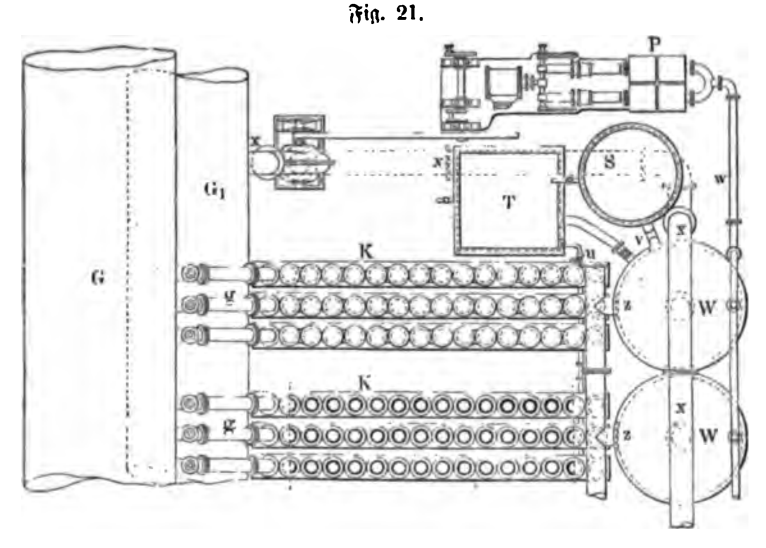
II. Beruhend auf der Anwendung von Säuren, ohne Abkühlung.

a. Verfahren von Neilson, oder Summerlie-Proceß (E. P. 440, 1882);
b. „ „ Addie, oder Langloan-Proceß (E. P. 4758, 1882);
c. „ „ Chapman (E. P. 6406, 1884);
d. „ „ Main und Galbraith (E. P. 10 448, 1884).

Die meisten dieser Verfahren streben vorzugsweise oder auch ganz und gar nur nach Gewinnung von Ammoniak, und sollen daher erst im 12. Capitel behandelt werden; hier werden wir nur das wichtigste Verfahren beschreiben, durch das man Theer oder Oel aus Hohofengasen erhalten kann.

Der Gartsherrie-Proceß (Patente von Alexander und McCosh, E. P. 4117, 1879; 1433, 1880; 3785, 1881) wird durch Fig. 21 u. 22 (a. f. S.)

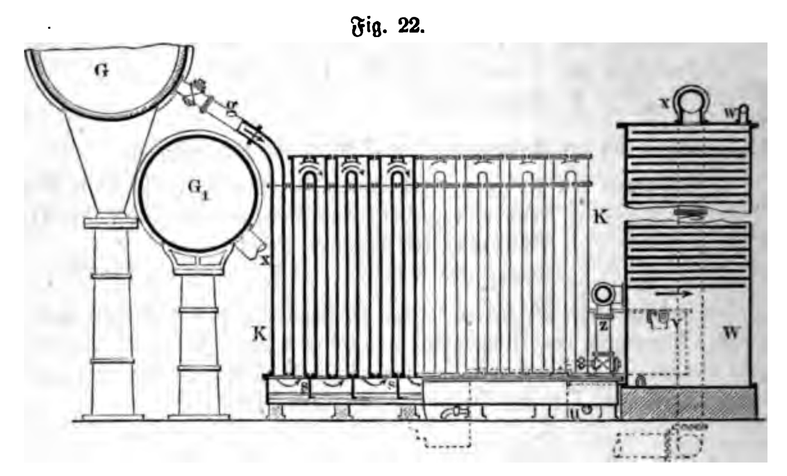
Fig. 21.



erläutert. Die Gase werden aus dem Hohofen durch das Hauptrohr *G* abgeleitet, und gehen durch eine, der Temperatur und dem Volum der Gase entsprechende

Zahl Röhren *g* in die Kühler *K*, bestehend aus einer Batterie von senkrechten Röhren, abwechselnd oben und unten mit einander verbunden, so daß die Gase den durch Pfeile bezeichneten Weg nehmen müssen und durch Luft gekühlt werden. Das die unteren Rohrenden verbindende Rohr dient auch zum Sammeln des Theers und Ammoniakwassers, welches durch den Ueberlauf *u* in den Behälter *T* abläuft. Diese Einrichtung ist, wie man sieht, derjenigen der Gasfabriken nachgeahmt. Die Gase gehen durch *z* in die Wäscher *W*, die mit gelochten Zwischen-

Fig. 22.



wänden aus Holz und Eisen versehen sind, welche einen offenen Raum an abwechselnden Seiten des Wäschers haben. Ein Strom Wasser läuft aus *W* darüber, und der durch das Wasser und die Stöße gegen die Zwischenwände condensirte Theer und Ammoniakwasser laufen aus *W* nach *T* und *S* ab. Die sich in *S* ansammelnde wässerige Flüssigkeit wird durch *P* auf die Höhe der Wäscher gepumpt und durch Wiedergebrauch mit Ammoniak angereichert. Die gekühlten und gewaschenen Gase gehen durch *x* nach dem zweiten Hauptrohr *G*, um in beliebiger Weise verwendet zu werden. Wenn man nur den Flugstaub entfernen will, so kann man die Waschthürme weglassen, muß dann aber die Gase vor ihrem Eintritt in die Kühlröhren anfeuchten, wofür ein besonderer Apparat von Belani[1]) construirt worden ist. Alexander[2]) hat auch andere sehr gut wirkende Kühl- und Waschräume construirt, welche eine enorme, durch Wasser und Luft gekühlte Oberfläche darbieten.

Der aus Hohofengas gewonnene Theer ist zu verschiedenen Malen von Watson Smith[3]) untersucht worden. Sein spec. Gew. ist 0,954; bei der Destillation ergab er:

---

[1]) Dingl. Journ. 254, 257.
[2]) Ebendas.
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 495; J. Chem. Soc. 49, 17.

	Vol.-Proc.	Gew.-Proc.	Spec. Gew.
r 230° Wasser	30,60	32,3	1,007
r 230° Oel	2,91	2,8	0,899
230 bis 300°	6,97	7,1	0,971
300° bis zum anfangenden Erstarren des Oels	13,02	13,5	0,994
arrende Oele (weiches Paraffin)	16,75	17,3	0,987
;	—	21,5	—
ust	—	5,5	—

:ie Oele waren ganz durchsichtig; die niedriger siedenden, leichteren nen hatten bernsteingelbe Farbe, die höher siedende eine dem Portwein :. Nach ein oder zwei Tagen Stehens hatten sie alle stark nachgedunkelt, rs die hoch siedenden, welche stark grün fluorescirten. Weitere Prüfung daß gar kein Naphtalin und Anthracen vorhanden waren; auch benzol- : Körper sind nicht erwähnt. Etwa 0,54 Proc. des Theers konnte an ı Paraffin erhalten werden; ferner viel Phenole, darunter wirkliche Carbol- Durch auf einander folgende Behandlungen mit Natronlauge und elsäure lieferten die dem Carbolöl und Schweröl des gewöhnlichen Stein- ıeers entsprechenden Destillate 23,1 Vol.-Proc. des Theers an Phenolen ,09 Vol.-Proc. an basischen Substanzen. Diese große Menge Phenole, die aus gewöhnlichem Gastheer erhältliche Menge weitaus übersteigt, insofern zu Gunsten der Ansicht von K. E. Schulze[1]), wonach wenigstens eutender Theil der aromatischen Theer-Kohlenwasserstoffe durch die Spal- on zuerst gebildeten Phenolen bei höherer Temperatur in Kohlenwasser- nd die Elemente des Wassers erhalten würde. Da Hohofentheer, vermöge Bildung im obersten Theil des Ofens und nach Ausweis seiner chemischen und ischen Eigenschaften, augenscheinlich das Product einer niedrigeren Tempe- ls Gasretortentheer oder Theer von geschlossenen Koksöfen, wie Carvès' tto's, ist, so könnte man von vornherein erwarten, daß er eine inter- : Mischung ist und die Phenole noch in größerer Menge enthält. Aber seits enthält er doch nur wenig wirkliche Carbolsäure ($C_6H_5.OH$) und Kre- ;$H_4.CH_3.OH$), viel weniger als Gasretortentheer, wonach Schulze's kaum auf die Bildung von Benzol selbst ausgedehnt werden dürfte. Die ıng der höher siedenden Phenole des Hohofentheers durch Erhitzen mit ub oder Eisenfeile ergab viel Xylol und erwies die ursprüngliche Gegen- m Metaxylenol, $C_6H_3(CH_3)_2.OH$, was mit Schulze's Theorie stimmt. h höher siedenden Fractionen ergaben bei ähnlicher Behandlung die An- it von Pseudocumenol, $C_6H_2(CH_3)_3.OH$, und von Naphtolen, $C_{10}H_7.OH$. ch können auch noch andere Phenole und Phenoläther zugegen sein.

ebenfalls ist Hohofentheer ganz und gar verschieden von gewöhnlichem er und kann nicht zu denselben Zwecken verwendet werden. Man müßte destilliren, wobei er gute Kreosotöle und mittelmäßige Schmieröle er- würde.

---

[1]) Annalen 227, 143.

E. Erzeugung von dem Steinkohlentheer ähnlichen Gemischen durch Zersetzung gewisser Dämpfe bei hohen Temperaturen.

Die Zersetzung von im Wesentlichen zu den Fettkörpern gehörigen Verbindungen vermittelst Leitens ihrer Dämpfe durch glühende Röhren, und die Thatsache, daß hierbei aromatische Verbindungen gebildet werden, sind namentlich von Berthelot (1867), außerdem von verschiedenen anderen Chemikern studirt worden. Schon lange vorher war die Darstellung von Leuchtgas, welches stets viel aromatische Substanzen enthält, durch Zersetzung von Oel oder Fett im Großen ausgeführt worden. Aber obwohl die Entdeckung des Benzols selbst durch Faraday in der aus comprimirtem Oelgas condensirten Flüssigkeit geschehen war, so ist doch erst ganz neuerdings die Darstellung von dem Steinkohlentheer ähnlichen Substanzen, das heißt solchen, welche viel Benzol, Naphtalin und Anthracen enthalten, aus den schwersten Destillaten und Rückständen der Petroleumraffinerien und dergleichen vermittelst Durchleitens durch glühende Röhren in fabrikmäßigem Maßstabe versucht worden.

Genauere Versuche, wie weit sich diese Reaction praktisch verwerthen lasse, wurden angeregt durch eine Preisaufgabe des Berliner Vereins für Beförderung des Gewerbfleißes (1877), worin die Nachweisung der Möglichkeit verlangt wurde, die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers vermittelst eines technisch ausführbaren Verfahrens in solche Kohlenwasserstoffe überzuführen, welche als Grundlage der Anilin- und Alizarinfarbenfabrikation dienen.

Liebermann und Burg[1]) fanden, daß die hochsiedenden, fast werthlosen Oele des Braunkohlentheers, das sogenannte Gasöl, beim Durchleiten durch glühende, mit porösen Körpern gefüllte Röhren unter reichlicher Gasbildung (56 bis 63 Proc.) in ein dem Steinkohlentheer ganz ähnliches Gemisch von Kohlenwasserstoffen übergehen, das ca. 4 Proc. Benzol und Toluol und 0,9 Proc. Rohanthracen enthalte. Petroleum und Vulcanöl geben neben viel Gas beträchtliche Mengen Benzol, aber fast kein Anthracen. Steinkohlentheeröle, von 140 bis 150° und von 160 bis 210° siedend, auf ähnliche Weise behandelt, erlitten einen viel geringeren Gewichtsverlust. Die quantitativen Resultate, welche sie erhielten, können, wie sie selbst zugeben, nicht maßgebend für die Verhältnisse im Großen sein, welche durch eigene Versuche ermittelt werden müßten. Aehnliche Resultate erhielten Salzmann und Wichelhaus[2]). Für den Holztheer wurde dasselbe von Atterberg[3]) bewiesen.

Die ausführlichste bis jetzt publicirte Arbeit über diesen Gegenstand rührt von Letny[4]) her. Er untersuchte zunächst ein theeriges Condensat von der Gasbereitung aus schweren Petroleumrückständen (erhalten durch Einfließen desselben in glühende, mit Holz angefüllte Retorten), und fand es nach abermaligem Durch-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 723. [2]) Ebendas. 1878, S. 802 u. 1431. [3]) Ebendas. 1878, S. 1222. [4]) Dingl. Journ. 229, 353.

eiten durch die glühende Retorte dem Steinkohlentheer durchaus entsprechend; m Speciellen wies er darin Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Phenanthren, neben unverändertem Petroleum, nach. Er versuchte dann das Durchleiten der Petroleumrückstände im Kleinen durch eine glühende eiserne, mit olzkohlen gefüllte Röhre. Hierbei erhielt er 33,3 Proc. Gas und 66,6 Proc. Theer, in welchem viel Amylen, Benzol, Toluol, Xylol und außerdem höher siedende Oele, aber keine festen Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Das Letztere schreibt etwa der verhältnißmäßig geringen Dicke der glühenden Kohlenschicht zu, durch elche die Petroleumdämpfe bei der Operation in kleinem Maßstabe gingen. Bei öherem Drucke entstehen noch mehr niedrig siedende Oele, aber im Ganzen eniger Theer und schlechtes Gas. Das Rohmaterial für diese Versuche ist als Rückstand von der Raffinirung des Petroleums von Baku in Süd-Rußland, nd ebenso von derjenigen in Nord-Amerika massenhaft zu haben. Seitdem Beilstein und Kurbatoff gezeigt haben, daß dieses Petroleum hauptsächlich Wasserstoff-Additionsproducte der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe enthält, welche isomer, aber nicht identisch mit den Fettkörpern der Reihe C_nH_{2n} sind, rklärt es sich leicht, wie so große Mengen von Benzol-Kohlenwasserstoffen durch ie feurige Zersetzung jener Substanz erhalten werden konnten.

Im Jahre 1879 in meinem Laboratorium mit einem von mir angegebenen Versuchsapparate in etwas größerem Maßstabe von einem Chemiker der Ragosin'schen Petroleumraffinerie angestellte Versuche bestätigten in vollem Maße die Thatsache, daß Benzol, Toluol, Naphtalin und Anthracen aus Petroleum-ückständen in der beschriebenen Weise erhalten werden könnten. 1881 wurde n der That nach Mittheilungen von Rudnew[1]) in der Gasfabrik zu Kasan der ei der Darstellung von Leuchtgas aus Petroleum gewonnene Theer fabrikmäßig urch Destillation in gewöhnlicher Weise verarbeitet und ergab dabei 10 bis 2 Proc. Benzole (incl. Toluol) und bis 5 Proc. Naphtalin; später sollte auch as (stets vorhandene) Anthracen gewonnen werden. Bemerkenswerth ist, daß er Petroleumgastheer fast völlig frei von Phenolen war.

1882 wurde nach Liebermann[2]) die Verarbeitung der Petroleumrückstände n solcher Weise von den Gebrüdern Nobel in Baku fabrikmäßig ausgeführt. Das von ihnen gewonnene Anthracen war 25- bis 35 procentig und ergab zu Ludwigshafen ganz gutes Alizarin. Das Naphtalin war rein. Das Benzol, bwohl bei 80 bis 85° siedend, war unbrauchbar zur Darstellung von Nitro-enzol, da es zu viele Fett-Kohlenwasserstoffe enthielt; durch Ausfrieren bei −14° (was sich in Rußland im Winter leicht machen läßt), konnte man es aber ut reinigen, selbst wenn es 30 Proc. Verunreinigungen enthielt, und es ergab ann ein reines, bei 205° siedendes Nitrobenzol. Die Naphta-Rückstände, die nan in rothglühende, eiserne, mit Bimsstein gefüllte Retorten einlaufen ließ, rgaben pro 1000 kg: 500 cbm Gas, verwendbar für Heizung und Beleuchtung, und 300 kg Theer mit 0,6 Proc. Rohanthracen und 17 Proc. Rohbenzol, das ei 120° siedete und nur 4 oder 5 Proc. reinem Benzol und Toluol entsprach.

---

[1]) Dingl. Journ. 239, 72.

[2]) Ebendas. 246, 429.

1882 wurden zu Baku 200 000 t Naphtarückstände gewonnen, welche als Brennmaterial zur Heizung von Dampfbooten ꝛc. und zur Gasfabrikation in Rußland verkauft wurden; aber nur ein geringer Theil davon wurde auf Benzol und Anthracen verarbeitet. Die Anlagekosten dafür sind enorm hoch. Krämer fand, daß man mit Röhren von 13 bis 15 cm Weite und 2 bis 3 m Länge, von denen je zwei in einem Ofen lagen, in 24 Stunden nur 100 kg Rückstände verarbeiten konnte. Nach seiner Reinigungsmethode konnte er auf Oele mit 91, oder selbst 96 Proc. nitrirbarem Benzol kommen, während Liebermann's Methode ihm nur Oele mit 24 Proc. nitrirbarem Benzol ergab.

Neuere Angaben über die russischen Versuche zur Verwendung der Petroleumrückstände („astatki") zur Darstellung von Benzol, Naphtalin und Anthracen sind von B. Redwood gemacht worden[1]), nach seinen auf einem Besuche in Baku 1884 gemachten Beobachtungen. Er erwähnt einen von Nobel patentirten „Regenerativ-Cupolofen" und folgende damit erhaltene Resultate. Die erste Behandlung ergiebt 30 bis 40 Proc. Theer, welcher 15 bis 17 Proc. 50 proc. Benzol enthält. Durch eine zweite trockene Destillation der im Theer nach Abscheidung des Benzols verbleibenden Schweröle bekam man 70 Proc. Theer, welcher 7 bis 10 Proc. 50 proc. Benzol, 16 Proc. Naphtalin, 2 bis 3 Proc. trockenes „Grünfett" (oder 30 proc. Anthracen) und 24 Proc. Pech ergab. Auch erhält man dabei pro Cubikfuß Astatki 75 bis 100 Cubikfuß Gas mit einer fünfmal größeren Leuchtkraft als Steinkohlengas. Der Regenerativofen wird zuerst, natürlich mit Astatki, auf 1000° angeheizt und wenn er durch den Zersetzungsproceß des Astatki abgekühlt worden ist, so wird er in ähnlicher Weise wieder angeheizt, indem das im Ofen bleibende Gas und der darin angesetzte Koks als Brennstoff verwerthet werden. Man soll diesen Ofen ein Jahr ohne Reinigung benutzen können. Obwohl das Verfahren in ziemlich bedeutendem Maßstabe ausgeführt wurde, war es doch augenscheinlich damals noch nicht über das Versuchsstadium hinausgekommen, und ist ohne Zweifel seit Redwood's Besuch in Folge der Preisänderungen eingestellt worden. In Engler's Reisebericht von 1885 ist nichts mehr davon erwähnt.

Diese Verwerthung von Petroleumrückständen ist auch in Amerika versucht worden, und zwar von einem Chemiker, welcher etwas von den in Zürich angestellten Experimenten (S. 79) gesehen hatte; aber obwohl ein erhebliches Capital darauf verwendet wurde, so kam doch ein sehr kümmerliches Resultat heraus, entweder weil jener Chemiker nicht die nöthige praktische Erfahrung besaß, oder weil die amerikanischen Petroleumrückstände in dieser Beziehung nicht so günstig wie die kaukasischen sind.

Allgemeine Bemerkungen über Steinkohlentheer verschiedener Herkunft.

Alle oben beschriebenen Varietäten von Steinkohlentheer, zu denen wir auch noch natürliche Vorkommen, wie die Rangoon-Naphta und in weiterem Sinne

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 79.

selbst Rohpetroleum rechnen können, bestehen im Wesentlichen, wenn auch nie ausschließlich, aus Kohlenwasserstoffen; aber diese gehören zu sehr verschiedenen Classen und die Glieder dieser Classen sind in sehr verschiedenen Verhältnissen zugegen. Bei einigen herrschen die „aromatischen“ Kohlenwasserstoffe, d. i. Benzolderivate im weitesten Sinne, ganz und gar vor, und diese Theere sind es, welche das Ausgangsmaterial für die Fabrikation von „Theerfarben“ liefern, nämlich Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und Carbolsäure. In anderen Theeren finden wir aber, außer Phenolen höherer Ordnung, die Glieder der Paraffinreihe und anderer ihr nahe verwandter Reihen, wie die der Olefine, die alle zu den „Fettkörpern“ gehören. Einige dieser Theere sollen Verbindungen enthalten, welche, obwohl sie isomer mit Paraffinen oder Olefinen sind, doch in Wirklichkeit aromatische Verbindungen, nämlich Wasserstoff-Additionsproducte, sind (vergl. nächstes Capitel); aber dies scheint keinen Unterschied in Beziehung auf die praktische Verwerthbarkeit solcher Theere zu machen, denn auch diese taugen nur zur Fabrikation von Brennöl, Schmieröl und festem Paraffin, sind aber werthlos für die Darstellung von Theerfarben.

In der Regel finden sich Glieder beider Reihen in gewissem Grade in allen Theeren, und dies ist eine Regel ohne Ausnahme, wenn wir die Phenole einschließen, welche ja „aromatische“ Verbindungen sind, und welche in keinem Theer zu fehlen scheinen. Die Theere, welche am meisten Benzol und dessen Derivate enthalten, sind am werthvollsten; selbst eine kleine Menge von fettem Kohlenwasserstoff vermindert ihren Werth für Farbenfabrikation bedeutend, und eine größere Beimischung des letzteren kann sie ganz werthlos für diesen Zweck machen. Benzol, welches viel „nicht nitrirbare“ Oele enthält, wird von keinem Anilinfabrikanten angenommen, und paraffinhaltiges Anthracen wird in den Alizarinfabriken gefürchtet. Daher ist der praktische Werth einiger der Theerproductionsverfahren sehr problematisch, weil sie eine Mischung von aromatischen und fetten Verbindungen liefern, welche zu reich an den letzteren ist. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß gute und billige Fabrikationsmethoden aufgefunden werden können, um diese zwei Classen und Verbindungen zu trennen; aber bis dies verwirklicht ist, werden jene Verfahren keine Aussicht haben, die Concurrenz mit Gastheer und mit einigen Arten von Kokstheer zu bestehen.

Es ist natürlich eine wichtige Frage, welches die Bedingungen sind, unter denen die Bildung von aromatischen und diejenige von fetten Kohlenwasserstoffen zum Vorherrschen kommt. Wir haben früher (S. 14) gesehen, daß Temperaturunterschiede hiermit sehr viel zu thun haben; aber dies macht nicht alles aus. Ohne Zweifel ist die physikalische Beschaffenheit und die chemische Zusammensetzung der destillirten Kohle von großem Einfluß. Aeltere Fossilien geben mehr aromatische Kohlenwasserstoffe, jüngere mehr paraffinartige Körper und Phenole (S. 18). Aber auch, wenn man dasselbe Material, Gaskohle oder Kokskohle, behandelt, so findet man große Verschiedenheiten je nach der Art, wie die Hitze angewendet wird. Um die mehr aromatischen, für Farbenfabrikation tauglichen Theere zu gewinnen, muß man eine intensive Hitze auf eine relativ dünne Schicht von Kohle wirken lassen. Wird dies nicht beobachtet, so tritt eine allmälige,

trockene Destillation ein, bei der im Innern der, die Wärme ziemlich schlecht leitenden Kohle oder in dem weniger intensiv erhitzten Theile der Retorte (des Ofens) zuerst wesentlich paraffinähnliche Producte überdestilliren, entsprechend der geringeren Hitze. Diese gelangen nach außen und werden so schnell aus dem Bereich der heißen Ofen- oder Retortenwände entfernt, daß in dem condensirten Product die paraffinähnlichen Körper noch vorwalten.

Andererseits, wenn die Kohle in genügend dünner Schicht liegt, und auf allen Seiten der intensiven Hitze genügend ausgesetzt ist, gruppiren sich die die Kohle zusammensetzenden Elemente bei dem Zerfallen der Grundsubstanz sofort zu den der hohen Temperatur entsprechenden Producten, nämlich den aromatischen Kohlenwasserstoffen und weniger complexen Phenolen. Wir haben hier keine allmälige, sondern eine plötzliche trockene Destillation.

Die Richtigkeit dieser Vorstellungen geht hervor aus der Form, der Erhitzungsart und der allgemeinen Anordnung von gewöhnlichen Gasretorten und von geschlossenen Koksöfen (Otto, Carvès rc.) einerseits, und im Gegensatz dazu der Form des Bienenkorbofens mit Jameson-Apparat, wo die Kohle in einer dicken Masse auf der nicht erhitzten Ofensohle liegt, wobei auch die Seiten nicht erhitzt werden, und die Hitze nur auf die oberste Schicht der verkokenden Kohle wirkt. Bei anderen Formen von umgeänderten Bienenkorböfen wird die Sohle geheizt, aber die Kohle liegt auch hier in einer dicken Masse; es fehlen Seitencanäle, und würde man selbst versuchen, Canäle über dem Gewölbe anzulegen, so wäre doch zu viel Raum zwischen diesem und der Kohle. Hier werden also paraffinoide Theere gebildet werden (Watson Smith); ebenso, wegen der Aehnlichkeit der Bedingungen, in Gasgeneratoren und Hohöfen.

Bestimmung des Ausbringens von Theer und Ammoniak aus Kohle.

Es ist selbstredend wünschenswerth, von vornherein zu wissen, wie viel Theer und Ammoniak eine neue Kohlenart liefern kann. Dies würde noch wichtiger sein, wenn jemals Theer und Ammoniak zu Hauptproducten der Kohlendestillation würden; aber wir haben gesehen, daß dieser Zustand, welcher vor einigen Jahren heranzunahen schien, wieder auf ferne Zukunft vertagt worden ist, und daß heutzutage die Quantität und Qualität des Gases und Koks unbedingt in erster Linie stehen.

Immerhin kommt es vor, daß Grubeneigenthümer oder Kohlenconsumenten sich über das Ausbringen an Nebenproducten aus irgend einer bestimmten Kohlenart aufzuklären wünschen. Bislang ist das einzige zuverlässige Mittel zu diesem Zwecke das, einige Wagenladungen der Kohle in denselben Retorten oder Oefen zu destilliren, wie sie zum gewöhnlichen Fabrikationsproceß dienen, und die Nebenproducte besonders aufzufangen. Wir haben über solche Versuchsarbeiten aus München und Paris früher berichtet (S. 19 und 20). Solche Versuche sind aber keineswegs leicht, einfach und billig anzustellen, und nur bei ganz besonderer Sorgfalt zuverlässig.

Es wäre daher sehr wünschbar, Versuche über das Ausbringen an Nebenproducten im Laboratoriumsmaßstabe anstellen zu können. Ich möchte jedoch, anstatt einen Apparat oder Verfahren zu diesem Zwecke zu beschreiben, vielmehr die Schwierigkeiten solcher Laboratoriumsversuche hervorheben. Allermindestens sollte eine Versuchsretorte vorhanden sein, welche die Bedingungen der Fabrikation so genau wie möglich nachahmt. In meinem Laboratorium befindet sich eine kleine gußeiserne *D*-Retorte, 45 cm lang und 15 cm hoch (inwendig), welche etwa 5 kg Kohle faßt, mit einem Mundstück, Deckel und Gasrohr ähnlich denen einer wirklichen Gasretorte. Selbst hier aber sind die Versuchsbedingungen ganz andere, als bei einer wirklichen Gasretorte, und wir müssen erwarten, eine ganz andere Quantität und ganz andere Qualität von Theer zu bekommen, als dieselbe Kohle in einer großen Chamotteretorte oder in einem Koksofen ergeben würde. Auch für das Ausbringen an Ammoniak giebt der Versuch im Kleinen keine Handhabe. Um so hoffnungsloser ist es, wenn Chemiker in noch kleineren Apparaten, wie gläsernen Verbrennungsröhren, Porcellanröhren oder Flintenläufen, arbeiten, wie es wirklich geschieht. E. Schmitz[1]) glaubt, daß man das Ausbringen an Ammoniak richtig taxiren könne, wenn man die durch Destillation von 10 bis 15 *g* Kohle in einem Verbrennungsrohr entwickelten Gase über rothglühenden, in der vorderen Hälfte des Rohres enthaltenen Koks leitet; aber hierbei ist es ungewiß, wie viel in dem Ammoniak von der destillirten Kohle, und wie viel von der Wirkung der Gase und Dämpfe auf den Koks herkommt, der ja stets Stickstoff enthält (Capitel 12). Er läßt die Gase von verdünnter Schwefelsäure absorbiren, dampft mit Zusatz von Quecksilberoxyd auf ein kleines Volum ab und treibt das Ammoniak durch Aetznatron aus. Dieses Verfahren wird bestenfalls vergleichende Resultate für verschiedene Arten Kohle ergeben, kann aber sicher nicht beanspruchen, daß diese mit der Großpraxis übereinstimmen.

Drittes Capitel.

Eigenschaften des Steinkohlentheers und seiner Bestandtheile.

Der Steinkohlentheer ist eine schwarze, schmierige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch und mehr oder weniger dickflüssig. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,1 und 1,2; gewöhnlich nur zwischen 1,12 bis 1,15[2]).

[1]) Stahl u. Eisen 1886, S. 396. [2]) Ganz unbegreiflich ist es, daß selbst bei Autoren wie Bolley, Wurtz, Girard und Delaire, Vincent u. A. die Angabe vorkommen kann, der Steinkohlentheer habe überhaupt oder auch nur bisweilen ein geringeres specifisches Gewicht als Wasser. Ganz augenscheinlich liegt hier eine Verwechselung mit Braunkohlentheer u. dergl. vor, und sind die betreffenden Citate ohne Kritik aus einem Buche in das andere hinübergewandert.

Londoner Theer hat jedoch im Durchschnitt 1,2, und kommt selbst bis auf 1,215; die aus den englischen Provinzen stammenden Theere sind leichter. Von Manchen wird ein Theer um so mehr geschätzt, je niedriger sein specifisches Gewicht ist. Jedenfalls kann dies nur gelten, wenn derselbe von reinen Steinkohlen herstammt; da aber gerade die aus Cannelkohlen, bituminösen Schiefern u. s. w. erzeugten, mehr toluol- und paraffinhaltigen Theere erheblich leichter als die reinen Steinkohlentheere sind, so kann man sich auf jenes Kriterion durchaus nicht verlassen.

Der Steinkohlentheer ist ein äußerst complicirtes Gemenge von chemischen Verbindungen, welche zum Theil noch gar nicht isolirt sind. So wissen wir z. B. sehr wenig über die indifferenten Oele, welche zwischen den phenol- und naphtalinhaltigen und den anthracenhaltigen Destillaten auftreten, so bedeutend auch ihre Menge ist. Ebensowenig kennen wir schon alle Körper, welche im Rohanthracen enthalten sind, und noch viel weniger wissen wir von den Bestandtheilen des Peches.

Ob einige der Bestandtheile des Steinkohlentheers schon in der Kohle präformirt sind, und daher durch den gewöhnlichen Destillationsproceß nur zu Tage gefördert werden, ist eine offene Frage. Man kann kaum bezweifeln, daß die Steinkohle aromatische Körper enthält; die neuere Ansicht ist sogar die, daß sie ganz und gar aus solchen zusammengesetzt sei und gar keinen freien Kohlenstoff enthalte [1]). Aber es ist eine andere Frage, ob irgend welche dieser Körper bei der in den Gasretorten herrschenden Hitze unzersetzt flüchtig sind.

Der Theer enthält stickstoffhaltige Bestandtheile, vorwiegend von basischer Natur, in Folge des nie fehlenden Stickstoffgehalts der Kohle, und Schwefelverbindungen, die von dem in den Kohlen stets vorhandenen Schwefelkies &c. abgeleitet sind.

E. Mills [2]) giebt die folgenden Analysen der Elementarzusammensetzung von Londoner und Schottischem Durchschnittstheer:

	London	Schottische Cannel
Kohlenstoff	77,53	85,33
Wasserstoff	6,33	7,33
Stickstoff	1,03	0,85
Schwefel	0,61	0,43
Sauerstoff	14,50	6,06
	100,00	100,00

Da der Theer stets eine erhebliche Menge von Ammoniakwasser mechanisch beigemengt enthält, so müssen wir erwarten, sämmtliche Bestandtheile des letzteren im Theer vorzufinden, und auch diejenigen des Leuchtgases kommen wohl alle im Theer in physikalischer Absorption vor.

Im Folgenden gebe ich eine Aufzählung der bis jetzt im Steinkohlentheer nachgewiesenen oder sicher vermutheten Körper, deren Beschreibung im Einzelnen sich daran anschließen wird.

---

[1]) Vergl. die Zusammenstellung in Muck's Steinkohlenchemie, Cap. VIII, wo namentlich die Arbeit Baltzer's besprochen ist. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 326.

A. Kohlenwasserstoffe.

	Formel	Schmelz-punkt	Siedepunkt
Methanreihe, C_nH_{2n+2}.			
ın	CH_4	—	—
n	C_2H_6	—	—
ın	C_3H_8	—	— 20°
ı, normales	C_4H_{10}	—	+ 1°
n, normales	C_5H_{12}	flüssig	37—39°
ıtan	„	„	30°
, normales	C_6H_{14}	„	69—71°
n, normales	C_7H_{16}	„	98°
lisoamyl	„	„	90,3°
I.	C_8H_{18}	„	119—120°
II.	„	„	124°
ı I.	C_9H_{20}	„	130°
II.	„	„	150,8°
I.	$C_{10}H_{22}$	„	158—161°
II.	„	„	170—171°
an	$C_{11}H_{24}$	„	180—182°
:can	$C_{12}H_{26}$	„	200—202°
:an	$C_{13}H_{28}$	„	218—220°
ıordecan	$C_{14}H_{30}$	„	236—240°
)ecan	$C_{15}H_{32}$	„	258—262°
an	$C_{16}H_{34}$	„	280°
Paraffine	$C_{17}H_{36}$	40—60°	—
bis . . .	$C_{27}H_{56}$	—	—
. Aethylenreihe, C_nH_{2n}.			
len	C_2H_4	—	— 110°
ılen	C_3H_6	—	—
en, normales	C_4H_8	—	— 5°
obutylen	„	—	+ 1°
tylen	„	—	— 8°
:n	C_5H_{10}	flüssig	+ 39°
:n	C_6H_{12}	„	68—70°
len	C_7H_{14}	„	96—99°

	Formel	Schmelz-punkt	Siedepunkt
III. Additionsproducte der Benzolreihe, C_nH_{2n}.			
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}	flüssig	69°
Hexahydratoluol	C_7H_{14}	"	97°
Hexahydroisoxylol	C_8H_{16}	"	118°
Naphtene (s. u.)			
IV. Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}.			
Acetylen	C_2H_2	—	—
Allylen	C_3H_4	—	—
Crotonylen	C_4H_6	flüssig	18°
Valylen (?)	C_5H_8	"	—
Hexoylen	C_6H_{10}	"	80°
Höhere Glieder	$C_{12}H_{20}$	"	210°
" "	$C_{14}H_{24}$	"	240°
" "	$C_{16}H_{28}$	"	280°
V. Reihe, C_nH_{2n-4}.			
Nonon	C_9H_{14}	flüssig	174°
VI. Benzolreihe, C_nH_{2n-6}.			
Benzol	C_6H_6	4,5—7°	80,4°
Toluol	C_7H_8	flüssig	111°
Xylole	C_8H_{10}	"	—
Orthoxylol	—	"	141—142°
Metaxylol	—	"	139°
Paraxylol	—	15°	137,5—138
Pseudocumol	C_9H_{12}	flüssig	169,5°
Mesitylen	"	"	163°
Hemellithol	"	"	175°
Durol	$C_{10}H_{14}$	80—81°	196°
Andere Tetramethylbenzole	—	—	—
VII. Styrol	C_8H_8	flüssig	145°
Styrolenhydrür (?)	C_8H_{10}	"	—
VIII. Naphtalin	$C_{10}H_8$	79°	218°
Naphtalindihydrür (s. u.)	$C_{10}H_{10}$	flüssig	200—210°
Naphtalintetrahydrür (s. u.)	$C_{10}H_{12}$	"	190°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
thylnaphtalin	$C_{11}H_{10}$	flüssig	240—243°
"	"	32,5°	241—242°
hylnaphtalin	$C_{12}H_{12}$	flüssig	262—264°
cenaphten	$C_{12}H_{10}$	95°	277,5°
htenhydrür	$C_{12}H_{12}$	—	260°
nyl	$C_{12}H_{10}$	70,5°	254°
n	$C_{13}H_{10}$	113°	295°
racen	$C_{14}H_{10}$	213°	360°
icendihydrür	$C_{14}H_{12}$	106°	305°
icenhexahydrür	$C_{14}H_{16}$	63°	290°
lanthracen	$C_{15}H_{12}$	208—210°	über 360°
hylanthracen (?)	$C_{16}H_{14}$	224—225°	—
nthren	$C_{14}H_{10}$	99—100°	340°
phenanthren (?)	$C_{16}H_{12}$	115°	über 360°
thren (?)	$C_{15}H_{10}$	189—195°	—
inthren	$C_{15}H_{10}$	109°	über 360°
. . . .	$C_{16}H_{10}$	142°	"
n	$C_{18}H_{12}$	250°	436°
gen	—	280—290°	—
. . . .	$C_{18}H_{18}$	98—99°	350°
leren (?)	—	160—162°	über 300°
. . . .	$C_{22}H_{14}$	345°	518—520°
ythren	$C_{24}H_{18}$	307—308°	—
en	—	—	—

B. Sauerstoffhaltige Körper.

. . . .	H_2O	0°	100°
ist (?)	CH_4O	flüssig	63°
eist (?)	C_2H_6O	"	78,5°
(?)	C_3H_6O	"	56°
methylketon (?)	—	—	—
Säuren und Phenole.			
ure	$C_2H_4O_2$	16°	119°
säure	$C_7H_6O_2$	121°	249°

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Phenol (Carbolsäure)	C_6H_6O	42°	184°
Orthokresol	C_7H_8O	32°	188°
Parakresol	"	36°	199°
Metakresol	"	3—4°	201°
Xylenole: Orthoxenol 1, 2, 4	$C_8H_{10}O$	61°	225°
" Metaxenol 1, 2, 3	"	73°	216°
" Metaxenol 1, 3, 4	"	26°	211,5°
" Paraxenol 1, 3, 4	"	74,5°	211—213°
α-Naphtol	$C_{10}H_8O$	94—96°	278—280°
β- "	"	122°	294°
Phenole der Anthracenreihe	—	—	—
α-Pyrokresol	$C_{15}H_{14}O$	195°	350°
β- "	"	128°	—
γ- "	"	105°	—
Rosolsäure (?)	$C_{19}H_{14}O_3$	?	—
Brunolsäure (?)	—	—	—

C. Schwefelhaltige Körper.

Schwefelwasserstoff	H_2S	—	—
Schwefelammonium	$(NH_4)_2S$	—	—
Schwefelcyanammonium	$(NH_4)NCS$	—	—
Schweflige Säure	SO_2	—	—
Schwefelkohlenstoff	CS_2	—	47°
Kohlenoxysulfid	COS	—	—
Mercaptane	—	—	—
Alliol (?)	—	—	—
Thiophen	C_4H_4S	flüssig	84°
Thiotolen	C_5H_6S	"	113°
Thioxen	C_6H_8S	"	137°

D. Chlorhaltige Körper.

Ammoniumchlorid	NH_4Cl	—	—

E. Stickstoffhaltige Körper.

	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt
I. Basische.			
Ammoniak	NH_3	—	—
(Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium s. o.)			
Methyl- und Aethylamine u. s. w.	—	—	—
Cespitin (?)	$C_5H_{13}N$	flüssig	95°
Anilin	C_6H_7N	—8°	182°
Homologe desselben (?)	—	—	—
Pyridin	C_5H_5N	flüssig	116,7°
α-Picolin	C_6H_7N	"	135°
β- "	"	"	(?)
αα-Lutidin	C_7H_9N	"	142°
αγ- "	"	"	157°
αβ₁- "	"	"	(?)
γ-Aethylpyridin	"	"	154°
Collidin	$C_8H_{11}N$	"	179°
Parvolin	$C_9H_{13}N$	"	188°
Coridin	$C_{10}H_{15}N$	"	211°
Rubidin	$C_{11}H_{17}N$	"	230°
Viridin	$C_{12}H_{19}N$	"	251°
Chinolin (Leucolin)	C_9H_7N	"	239—240°
Isochinolin "	—	18—28°	236—237°
Chinaldin	$C_{10}H_9N$	flüssig	243°
Iridolin	$C_{10}H_9N$	"	252—257°
Cryptidin	$C_{11}H_{11}N$	"	274°
Tetracolin (?)	—	—	—
Octacolin (?)	—	—	—
Acridin	$C_{13}H_9N$	111°	über 360°
II. Nicht basische.			
Pyrrol	C_4H_5N	flüssig	133°
Cyanammonium	$CN.NH_4$	—	—
Cyanmethyl	$CH_3.CN$	"	77°
Isocyanmethyl	—	—	—
Carbazol	$C_{12}H_9N$	238°	355°
Phenylnaphtylcarbazol	$C_{16}H_{11}N$	330°	über 440°

F. Freier Kohlenstoff.

Formel: Cx.

Kohlenwasserstoffe der Methanreihe (Grenzkohlenwasserstoffe), C_nH_{2n+2}.

Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe wohl auch allgemein als „Paraffine", weil ein Gemenge ihrer höheren, festen Glieder, wie es aus dem Braunkohlentheer ꝛc. gewonnen wird, diesen Namen um seiner großen Beständigkeit willen (parum affinis) erhalten hatte.

Diese Körper bilden sich vorzugsweise bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösen Schiefern, Braunkohle, Boghead, Cannelkohle; bei Steinkohle namentlich, wenn die Temperatur nicht zu hoch gestiegen war. Manche Sorten des natürlichen Petroleums bestehen größtentheils aus einem Gemenge aller Glieder dieser Reihe. Im Steinkohlentheer dagegen spielen sie nur eine untergeordnete Rolle. Wenn bei der Darstellung des Leuchtgases neben der wirklichen Steinkohle auch Braunkohle, Cannelkohle, Bogheadschiefer ꝛc. in größeren Mengen angewendet worden war, so ist der Theer bedeutend reicher an fetten Kohlenwasserstoffen, und kann leicht so viel davon enthalten, daß die Gewinnung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu schwierig und dadurch unrentabel wird. Wenn in Handelsbenzol irgend größere Mengen dieser Körper vorkommen, so ist es ganz unbrauchbar zur Darstellung von Nitrobenzol.

Die Körper dieser Classe unterscheiden sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Olefinen, Acetylen ꝛc.) dadurch, daß sie weder von Brom noch von Schwefelsäure absorbirt werden, was man zur Trennung beider Classen benutzen kann. Vom Benzol und seinen Homologen unterscheiden sie sich namentlich auch dadurch, daß sie von rauchender Salpetersäure in der Kälte fast gar nicht angegriffen werden und keine Nitrokörper bilden.

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, können aber im Theer aufgelöst vorkommen, um so mehr, als sie in Alkohol und Aether, vermuthlich also auch in Benzol ꝛc., leicht löslich sind. Die Glieder vom Pentan an sind flüssig; sie sind bis zum Decan im Theer beobachtet worden. Die höchsten Glieder (etwa von $C_{18}H_{38}$ an) sind fest und bilden die eigentlichen Paraffine; ob diese in einem aus Steinkohlen allein gewonnenen Theere überhaupt vorkommen, ist noch fraglich.

Methan, CH_4.

Syn. Grubengas, Sumpfgas, Methylwasserstoff. Farbloses, geruchloses, geschmackloses Gas. Specif. Gew. 0,5566 (Luft = 1). 100 Vol. Wasser absorbiren davon bei 0° 5,45 Vol.; Alkohol beinahe die Hälfte seines Volums. Brennt mit blasser, gelblicher Flamme. Durch glühende Röhren geleitet, giebt es Acetylen, Benzol, Naphtalin. Mit Luft vermischt, giebt es sehr explosive Gemenge.

Aethan, C_2H_6.

Syn. Dimethyl, Aethylwasserstoff. Farbloses, geruchloses Gas; specif. Gew. 1,075 (Luft = 1); bei 4° durch einen Druck von 46 Atmosphären verdichtbar. Wasser löst bei 0° 9,45 Vol.-Proc., Alkohol das $1^1/_2$fache seines Volums. Verbrennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme.

Propan, C_3H_8.

Syn. Propylwasserstoff. Gas, welches unter —20° flüssig wird. Alkohol löst sein sechsfaches Volum davon.

Butane, C_4H_{10}.

Syn. Diäthyl, Butylwasserstoff.

Zwei Isomere möglich und bekannt, aber nur das normale Butan, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$, ist in Mineralölen nachgewiesen. Specif. Gew. 2,01 (Luft = 1). Wird nach Frankland bei —18° noch nicht flüssig, erst bei —23°, nach Butlerow jedoch schon bei +1°, und bei $2^1/_4$ Atmosphärendruck schon bei +18°. In Wasser ist es fast unlöslich; Alkohol löst bei 14° und 745 mm Druck 18,13 Vol. des Gases. Brennt schon mit stark leuchtender Flamme.

Pentane, C_5H_{12}.

Syn. Amylwasserstoff.

Von den drei isomeren sind das normale und das Isopentan, $CH_3-CH_2-CH(CH_3)_2$, im Petroleum, Boghead- und Cannelkohlentheer aufgefunden worden. Nach Schorlemmer enthält der Steinkohlentheer nur normales Pentan. Das normale siedet bei 37 bis 39°, specif. Gew. bei 17° 0,6263 (Wasser = 1); das Isopentan bei 30°; specif. Gew. bei 18° = 0,628. Es sind beides farblose, sehr bewegliche Flüssigkeiten von an Chloroform erinnerndem Geruch, löslich in jedem Verhältnisse in Aether und Alkohol; sie lösen Fette und brennen mit leuchtend weißer Flamme.

Hexan, C_6H_{14}.

Syn. Caproylwasserstoff.

Fünf Isomere, von denen das normale im Petroleum, Boghead- und Cannelkohlentheer vorkommt. Es macht den Hauptbestandtheil des flüchtigsten Petroleumäthers (Gasolin, Canadol) aus. Siedet bei 69 bis 71°, specif. Gew. bei 17° = 0,663. Farblose, leicht bewegliche, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether, Alkohol, Aceton &c. Die Löslichkeiten gelten auch von allen höheren Gliedern. Brennt mit hell leuchtender Flamme.

Nach Warren käme noch ein bei 61,3° siedendes Hexan im Steinöl vor, welches Schorlemmer nicht finden konnte.

Heptane, C_7H_{16}.

Syn. Oenanthylwasserstoff. Neun Isomere möglich. In den verschiedenen Theeren kommt jedenfalls das normale vor, dessen Siedepunkt 98°, specif. Gew. bei 0° 0,7006, bei 15° 0,6886 ist; außerdem das Aethylisoamyl, siedend bei 90,3°, specif. Gew. bei 0° 0,6969. Bewegliche Flüssigkeiten von fadem, aber nicht unangenehmem Geruch; brennen mit ein wenig rußender Flamme.

Octane, C_8H_{18}.

Syn. Caprylwasserstoff, Dibutyl, Valyl. Von den 18 möglichen Isomeren ist im Petroleum, Bogheadtheer und Steinkohlentheer ein bei 119 bis 120° siedendes (specif. Gew. 0,719 bei 17°) und ein bei 124° siedendes, wahrscheinlich das normale (specif. Gew. 0,7188 bei 0°), gefunden worden. Wasserhelle Flüssigkeiten von ätherartigem Geruch und etwas brennendem Geschmack. Das Ligroin des Handels enthält wesentlich Heptane und Octane.

Nonane, C_9H_{20}.

Das im Petroleum aufgefundene Nonan siedet nach Wurtz bei 130 bis 132° (specif. Gew. bei 6° 0,7247, Geruch an Orangen erinnernd), dagegen nach Beilstein bei 150,8°. Wer hat Recht? Das gereinigte Petroleum (Kerosen) enthält C_9H_{20} bis $C_{16}H_{34}$, neben Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n}.

Decane, $C_{10}H_{22}$.

Syn. Diamyl. In Boghead- und Canneltheeren und im Petroleum aufgefunden; wahrscheinlich speciell das Diisoamyl. Siedepunkt 158 bis 159°, bei —30° dickflüssig werdend. Specif. Gew. bei 18° 0,736. Nach Beilstein dagegen: Siedepunkt 161°, specif. Gew. bei 16° 0,757. Ein Paraffin der Formel $C_{10}H_{22}$, welches bei 170 bis 171° siedet, ist von O. Jacobsen[1] in dem zwischen 163 bis 168° siedenden Theile des leichten Steinkohlentheeröls (neben Pseudocumol und Mesitylen) nachgewiesen worden.

Undecan, $C_{11}H_{24}$.

Im amerikanischen Petroleum aufgefunden. Siedepunkt 180 bis 182°. Specif. Gew. 0,765 bei 16°.

---

[1]) Annal. d. Chem. 184, 179.

Duodecan, $C_{12}H_{26}$.

Syn. Dicapropyl, Dihexyl, Laurylwasserstoff. In Bogheadtheer und Petroleum aufgefunden. Oelartige, farblose Flüssigkeit von angenehmem, terpentinartigem Geruch, siedend bei 200 bis 202°, specif. Gew. 0,7568 bei 18°; verbrennt mit leuchtender, wenig rußender Flamme.

Höhere Glieder.

$C_{13}H_{28}$	Siedepunkt 218 bis 220°	Specif. Gew. 0,778
$C_{14}H_{30}$	„ 236 „ 240°	„ „ 0,796
$C_{15}H_{32}$	„ 258 „ 262°	„ „ 0,809
$C_{16}H_{34}$	„ gegen 280°	

Das feste Paraffin enthält vermuthlich Körper der Formel $C_{18}H_{38}$ bis $C_{27}H_{56}$; daneben meist etwa 1 Proc. Sauerstoff. Das Paraffin, welches in den höchst siedenden Antheilen des wirklichen Steinkohlentheers vorzukommen scheint, ist nach Perkin[1]), im Gegensatz zu gewöhnlichem Paraffin, von ziemlich hohem Schmelzpunkt und in Petroleum oder Naphta sehr wenig löslich.

Die eigentlichen (festen) Paraffine kommen namentlich in dem Theer von (schottischen oder Lancashire-) Cannelkohlen vor.

Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe (Olefine), C_nH_{2n}.

Die untersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kommen aber jedenfalls stets im Leuchtgase, und daher wahrscheinlich auch in Auflösung im Theer vor; die oberen sind flüssig, die höchsten fest. Zur allgemeinen Charakteristik dieser Gruppe gehört es, daß die derselben angehörigen Körper sich direct mit Chlor, Brom und Jod zu öligen Flüssigkeiten verbinden; namentlich mit Brom ist die Reaction eine sehr heftige. Man schreibt dies dem Umstande zu, daß es „ungesättigte" Verbindungen seien, in denen der Kohlenstoff in doppelter Bindung vorkommt, so daß durch Auflösung der einen dieser Bindungen je zwei Atome eines einwerthigen reactionsfähigen Körpers sich direct anlagern können, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylen}}{H_2C=CH_2} + \underset{\text{Brom}}{Br_2} = \underset{\text{Aethylendibromür}}{BrH_2C-CH_2Br.}$$

Ebenso vereinigen sie sich auch leicht mit Haloidsäuren, HCl, HBr, und besonders HJ; auch mit unterchloriger Säure zu Chlorhydrinen, z. B. $CH_2(OH)-CH_2Cl$. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt sie, die niedrig siedenden erst

[1]) Wagner's Jahresb. 1879, S. 1068.

bei höheren Temperaturen, ebenfalls unter directer Anlagerung mit Bildung von Aetherschwefelsäuren, z. B.:

$$H_2C{=}CH_2 + HO{-}SO_2{-}OH = HO{-}SO_2{-}OC_2H_5.$$

Hieraus ergiebt sich, daß diese Körper durch Brom oder durch concentrirte Schwefelsäure aus den Theerölen entfernt werden können. In dem Steinkohlentheer spielen sie nur eine unbedeutende Rolle, während sie im Cannelkohlen- und Bogheadtheer in Menge vorkommen. Es ist fraglich, wie weit sie mit den erst in neuerer Zeit bemerkten Benzoladditionsproducten (Naphtenen, s. u.) verwechselt worden sind.

Aethylen, C_2H_4.

Syn. Elayl, ölbildendes Gas. Wird bei 0° erst durch einen Druck von $42^1/_2$ Atmosphären verflüssigt, bei —110° ist es schon bei gewöhnlichem Druck flüssig. Specif. Gew. 0,9784 (Luft = 1). Wenig löslich in Wasser (bei 0° 0,25 Vol., bei 15° 0,16 Vol.), bedeutend mehr in Alkohol, Aether, Terpentinöl, Steinöl (etwa $2^1/_2$ Vol.), wahrscheinlich also auch in Theerölen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nur bei anhaltendem Schütteln, besser erst bei 160 bis 175° aufgelöst. Rauchende Schwefelsäure absorbirt es schneller, unter Bildung von Aethionsäure. Armstrong und Miller[1]) haben es in dem aus „Pintsch-Gas" bei der Compression abgeschiedenen Oele gefunden, zugleich mit Propylen, normalem Amylen, normalem Hexylen und normalem Heptylen.

Propylen, C_3H_6.

Syn. Tritylen. Bei —140° noch nicht flüssig, besitzt einen knoblauchartigen Geruch. 100 Vol. Wasser lösen bei 0° 44 Vol., bei 15° 23 Vol. davon; absoluter Alkohol löst sein 12- bis 15faches Volum, Eisessig sein 5faches Volum. Chemisches Verhalten ganz analog dem vorigen.

Butylen, C_4H_8.

Syn. Tetrylen, Ditetryl. Drei Isomere möglich und bekannt. Zuerst von Faraday aus dem durch trockene Destillation von fetten Oelen erhaltenen Leuchtgas durch starken Druck condensirt. Das normale Butylen, $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$, siedet bei —5°, das Pseudobutylen, $CH_3{-}CH = CH{-}CH_3$, bei + 1°, das Isobutylen, $(CH_3)_2C{=}CH_2$, bei — 7 bis — 8°.

Amylen, C_5H_{10}.

Syn. Pentylen, Valeren. Es giebt nach der Theorie fünf isomere Kohlenwasserstoffe dieser Formel, von denen zwar mehrere bekannt sind, aber nur einer genauer untersucht ist, nämlich der aus Amylalkohol durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, am besten mit Chlorzink, dargestellte. Ob das im Stein-

[1]) Journ. Chem. Soc. 49, 74.

hlentheer[1]), und in viel größerer Menge im Bogheadtheer, Petroleum 2c. auf-
fundene mit dem gewöhnlichen Amylen identisch ist oder nicht, ist noch nicht
nz sicher, doch nimmt man das meist an. Jedenfalls kommen im Theer ver-
iedene Isomere neben einander vor, und die Gegenwart von Polyamylen ist
enfalls sehr wahrscheinlich.

Das gewöhnliche Amylen ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit
n kühlend zusammenziehendem und etwas stechendem Geschmack und einem an
ulen Kohl erinnernden Geruch. Ihr Siedepunkt wird von verschiedenen Beob-
htern auf 33 bis 42° angegeben (das aus Chlorzink und Amylalkohol = 39°).
pecif. Gew. bei 10° = 0,6549. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, aber in
len Verhältnissen mischbar mit Alkohol. Wie die anderen ungesättigten Kohlen-
asserstoffe verbindet es sich direct mit Chlor und Brom und den Haloidsäuren,
ach mit Untersalpetersäure, unterchloriger Säure 2c. Oxydirende Substanzen
Chamäleon, Chromsäure 2c.) verwandeln es in fette Säuren, Kohlensäure,
etone 2c. Mit Schwefelsäure soll es nach Berthelot[2]) eine der Amylschwefel-
äure isomere Säure geben; Erlenmeyer[3]) konnte diese nicht finden. Jedenfalls
ist es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure auf, welche für
ehrere der Isomeren nicht einmal ganz concentrirt zu sein braucht.

Das Amylen wurde vorübergehend an Stelle des Chloroforms als Anästhe-
icum benutzt.

Hexylen, C_6H_{12}.

Syn. Caproylen. Von den vielen Isomeren dieser Formel scheint in den
Theeren wesentlich das normale Hexylen vorzukommen, welches allein genauer
ekannt ist; doch kommen jedenfalls auch Isomere desselben in den Producten der
rockenen Destillation vor.

Das normale Hexylen ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von
inem dem des Amylens ähnlichen Geruch; Siedepunkt 68 bis 70°, specif. Gew.
ei 0° 0,6996, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein
hemisches Verhalten ähnelt ganz dem des Amylens. In Schwefelsäure, welche
it $^1/_3$ Volum Wasser vermischt ist, löst sich in der Kälte ein gleiches Volum
Hexylen, woraus sich bald secundärer Hexylalkohol abscheidet. Mit concentrirter
Schwefelsäure färbt es sich rothbraun, entwickelt schweflige Säure und wird zum
icken Oel.

Heptylen, C_7H_{14}.

Syn. Oenanthylen. Wie das vorige namentlich im Bogheadtheer auf-
efunden. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch.
Siedepunkt 94° (Pelouze und Cahours), 96° (Schorlemmer), 99°
C. G. Williams). Specif. Gew. 0,718 bei 18° (Williams), 0,7383
ei 17,5° (Schorlemmer). Sein chemisches Verhalten stimmt mit dem der
eiden vorher angeführten Olefine überein.

[1]) Helbing, Ann. d. Chem. 172, 281. Auch Watson Smith (Briefl. Mitth.)
at in dem Vorlauf vom Londoner Theer neben Schwefelkohlenstoff Amylen nach-
ewiesen. [2]) Compt. rend. 56, 1242. [3]) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 362.

Aromatische Additionsproducte, C_nH_{2n}.

Nicht identisch mit den Körpern der vorhergehenden Reihe sind nach Beilstein und Kurbatow[1]) die Kohlenwasserstoffe des kaukasischen Petroleums, welche die empirische Formel C_nH_{2n} zeigen; auch im amerikanischen Petroleum kommen solche neben Heptan ꝛc. vor. Sie ergaben sich als identisch mit den von Wreden[2]) untersuchten Wasserstoff-Additionsproducten aromatischer Kohlenwasserstoffe, nämlich:

		Specif. Gew. bei 0°	Siedepunkt
Hexahydrobenzol . .	C_6H_{12}	0,76	69°
Hexahydrotoluol . .	C_7H_{14}	0,772	97°
Hexahydroisoxylol . .	C_8H_{16}	0,777	118°

Schützenberger und Jonine[3]), welche Obiges bestätigen, schlagen für diese gegen Brom, Schwefelsäure und Salpetersäure inactiven Körper den Namen Paraffene vor.

Armstrong und Miller[4]) haben diese gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}, welche sie „Pseudoolefine“ nennen, in dem aus dem comprimirten „Pintsch-Gas“ condensirten Oel gefunden.

Markownikoff[5]) glaubt, ohne die Existenz des Hexahydrobenzols ꝛc. leugnen zu wollen, daß die meisten hierfür gehaltenen Körper zu einer neuen Classe von Verbindungen gehören, welche er „Naphtene“ nennt, und von denen bisher noch sehr wenig bekannt ist.

Krämer und Böttcher[6]) bestätigen und erweitern die früheren Beobachtungen über das Vorhandensein von Additionsproducten der Benzolreihe, welche sie für identisch mit Markownikoff's „Naphtenen“ halten. Sie behalten letzteren Namen für diese Verbindungen bei, welche sich von den mit ihnen isomeren Olefinen wesentlich dadurch unterscheiden, daß sie kein Brom addiren und in concentrirter Schwefelsäure nicht löslich sind. In den Steinkohlentheerölen scheinen sie neben wirklichen Paraffinen vorzukommen.

Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}.

Acetylen selbst, C_2H_2, ist ein Gas und kann im Theer höchstens aufgelöst in sehr geringer Menge enthalten sein. Schorlemmer[7]) hat in dem leichten Oel von Cannelkohle nach der Behandlung mit Schwefelsäure Polymere der Acetylenreihe gefunden, von der allgemeinen Formel $(C_nH_{2n-2})_2$, nämlich die folgenden Körper:

$C_{12}H_{20}$,	Siedepunkt	210°
$C_{14}H_{24}$,	„	240°
$C_{16}H_{28}$,	„	280°

Sie sind farblose, ölige Flüssigkeiten, leichter als Wasser, mit einem schwachen, an Mohrrüben oder Pastinak erinnernden Geruch. Mit Brom verbinden sie sich direct unter heftiger Reaction; in concentrirter Salpetersäure lösen sie sich auf

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1818, 2028. [2]) Ann. Chem. Pharm. **187**, 166. [3]) Compt. rend. **91**, 823. [4]) Journ. chem. Soc. **49**, 90. [5]) Ann. Chem. Pharm. **234**, 89. [6]) Berichte 1887, S. 595. [7]) Chem. News **13**, 253.

und geben nach der Verdünnung mit Wasser ölige Nitrokörper. Da die ursprünglichen Oele unter 120° siedeten, so ist anzunehmen, daß sie nicht diese Körper, sondern diejenigen der Acetylenreihe, C_nH_{2n-2}, selbst enthalten. Im Steinkohlentheer dürften sie eine noch geringere Rolle als im Cannelkohlenöl spielen. Dem Acetylen selbst wird jedoch eine sehr wichtige Function in der Entstehung der aromatischen Kohlenwasserstoffe zugeschrieben (s. d.).

Allylen, C_3H_4.

Normales Allylen, $CH_3-C{\equiv}CH$, 1861 entdeckt von Sawitsch und Markownikoff. Farbloses Gas, riecht wie Acetylen, löslich in Wasser und noch mehr in Alkohol.

Isoallylen, $CH_2=C=CH_2$, 1872 von Aarland entdeckt.

Die Allylene sind im Steinkohlentheer bisher noch nicht wirklich aufgefunden worden; aber es ist sehr wahrscheinlich, daß sie darin vorkommen und darin eine wichtige Rolle, ähnlich wie Acetylen, spielen.

Crotonylen, C_4H_6,

1863 von Caventou entdeckt[1]); seitdem auch synthetisch dargestellt und im Steinkohlentheer aufgefunden[2]); ebenso im Pintsch-Theer[3]). Vielleicht ist das letztere mit dem im Steinkohlentheer vorkommenden nur isomer, nicht ein wahres Acetylen. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 18° siedet. Sie ist vermuthlich Aethylacetylen, $C_2H_5.C{\equiv}CH$, oder Dimethylenäthan, $CH_2=CH-C=CH_2$.

Valylen, C_5H_8 (?).

Roscoe[4]) fand im Vorlauf von Steinkohlentheer eine durch freiwillige Polymerisirung der bei 30° siedenden Fraction gebildete Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ hatte und bei 32,9° schmolz. Er glaubt, daß diese sich vielleicht aus Valylen, C_5H_8, gebildet habe; aber die directe Nachweisung dieses Körpers gelang nicht.

Hexoylen, C_6H_{10}.

Syn. Diallyl. Farblose, durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 76 bis 80°; specif. Gew. bei 13° = 0,71.

Kohlenwasserstoffe der Reihe, C_nH_{2n-4}.

Ein solcher, das Nonon, C_9H_{14}, also das nächst niedere Homolog des Terpentinöls, ist von Tawildarow[5]) im Theer aufgefunden worden, und zwar in der nach dem Cumol übergehenden Portion zwischen 175 bis 190°. Beim Fractioniren ging das meiste bei 174° über. Eine Reindarstellung dieses Körpers

---

[1]) Bull. Soc. Chim. [2] 19, 245. [2]) Helbling, Ann. Chem. Pharm. 172, 281. [3]) Armstrong u. Miller, Journ. Chem. Soc. 49, 80. [4]) Journ. Chem. Soc. 47, 669. [5]) Zeitschr. f. Chemie [2] 1868, 4, 278.

scheint nicht gelungen zu sein, und wird man daher seine Existenz wohl noch nicht als ganz sicher annehmen können.

Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, C_nH_{2n-6}.

Wir haben schon in der Einleitung (S. 17) gesehen, daß die Körper dieser Reihe, welche die große Classe der sogenannten aromatischen Verbindungen eröffnen, ganz specifisch charakteristisch für den Steinkohlentheer sind. Dieselben kommen zwar auch, aber nur ganz untergeordnet, im Theer von Holz, Braunkohlen, Schiefern rc. vor[1]). Außerdem entstehen sie aber durch eine große Menge von Reactionen, vor Allem durch die Wirkung der Hitze, theils aus ihren eigenen höheren Homologen oder anderen Derivaten, theils durch Zersetzung oder auch durch moleculare Condensation von Körpern der fetten Classe. Durch die Einwirkung höherer Hitzegrade, also z. B. beim Leiten der Dämpfe resp. Gase durch glühende Röhren, bekommt man Benzol nicht allein aus Toluol, Xylol, Styrol rc., sondern auch aus Alkohol, Essigsäure, Aethylen, Methan, wobei häufig neben der Bildung des Benzols einerseits diejenige von Naphtalin andererseits einhergeht, z. B.:

$$4C_7H_8 = 3C_6H_6 + C_{10}H_8 + 6H.$$

Selbstverständlich entstehen in ganz ähnlicher Weise noch höher condensirte Molecüle, wie Anthracen, Phenanthren, Chrysen rc., unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff. Durch Leiten der gemischten Dämpfe von Benzol und Toluol durch glühende Röhren erhielt Carnelley[2]) Naphtalin, Diphenyl, Paratolylphenyl, Orthoparaditolyl, zwei Methylendiphenylene, Phenanthren, Anthracen, Paradiphenylbenzol, einen Kohlenwasserstoff, $C_{32}H_{28}$, einen flüssigen Kohlenwasserstoff mit Schmelzpunkt 13° und Sp. 293 bis 316°, zwei andere flüssige Kohlenwasserstoffe oder Mischungen solcher, bei 359 bis 383° und bei 404 bis 427° siedend, und festes schwarzes Bitumen. Nach Obigem versteht man es, warum (S. 17) die trockene Destillation bei niedrigerer Temperatur mehr fette Körper und weniger permanente Gase, diejenige bei höherer Temperatur mehr aromatische Körper und mehr permanente Gase ergiebt, und warum man durch Leiten von mehreren Kohlenwasserstoffen der Fettreihe (aus Holz- und Braunkohlentheer, Petroleum rc.) Benzol und dessen Derivate in großen Mengen darstellen kann (S. 77; vgl. jedoch unter Anm. 1).

Eine der wichtigsten Rollen bei der Bildung dieser Körper scheint das Acetylen zu spielen. Nach Berthelot[3]) erhält man beim Erhitzen von Acetylen in einer gebogenen Röhre über Quecksilber bis zum Erweichungspunkte des Glases (also bis zur Dunkelrothgluth), neben einer Anzahl in geringer Menge

---

[1]) Markownikoff (Ann. Chem. Pharm. 234, 89) hat in kaukasischem Petroleum große Mengen von Benzol, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol, Isodurol, Diäthyltoluol und andere Kohlenwasserstoffe der Formeln $C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_{13}H_{14}$ gefunden. Nachdem diese Beobachtung in neuester Zeit von Krämer und Böttcher (Berichte 1887, S. 601) durchaus bestätigt worden ist, wird es zweifelhaft, wie viel von den nach dem Durchleiten von Petroleumrückständen durch glühende Röhren aufgefundenen aromatischen Verbindungen neu gebildet, und wie viele schon präformirt waren. [2]) Journ. Chem. Soc. Nov. 1880, p. 701. [3]) Compt. rend. 62, 905, 947.

entstehender Nebenproducte, eine bedeutende Menge von Benzol, daneben Styrol, Naphtalin, Reten &c. Bei Hellrothgluth trat eine andere Art der Zersetzung ein; dann zerfiel das Acetylen fast vollständig in seine Elemente. Berthelot sieht daher das Benzol geradezu als Triacetylen, das Styrol als Tetracetylen, das Reten als Enneacetylen an:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6, \text{ Benzol,}$$
$$4\,C_2H_2 = C_8H_8, \text{ Styrol,}$$
$$9\,C_2H_2 = C_{18}H_{18}, \text{ Reten \&c.}$$

Die fetten Körper geben bei der Einwirkung der Hitze ebenfalls Acetylen, und der secundären Condensation dieses Körpers mit sich selbst und mit anderen Körpern schreibt Berthelot die dabei stets auftretende Bildung von aromatischen Körpern zu.

Zu ähnlichen Resultaten kommt O. Jacobsen[1]), welcher außer dem Acetylen an der Synthese noch sein nächstes Homolog, das Allylen, C_3H_4, theilnehmen läßt. Dies zeigen folgende Gleichungen:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6, \text{ Benzol,}$$
$$2\,C_2H_2 + C_3H_4 = C_7H_8, \text{ Toluol,}$$
$$C_2H_2 + 2\,C_3H_4 = C_8H_{10}, \text{ Xylole (drei),}$$
$$3\,C_3H_4 = C_9H_{12}, \text{ Mesitylen, Pseudocumol.}$$

Man versteht nach dieser Hypothese sehr gut,

1) daß außer dem Benzol nur solche Homologe desselben auftreten, deren Seitenketten aus Methylgruppen bestehen[2]),
2) daß die im Theeröl vorkommenden Methylbenzole die Stufe der Triderivate nicht überschreiten,
3) daß auch von den drei möglichen Trimethylbenzolen nur Mesitylen und Pseudocumol vorhanden sind,
4) daß dagegen alle drei Xylole im Theeröl vorkommen. (Letzteres erhellt aus den im Original gegebenen Reactionsschematen.)

Das Allylen ist allerdings noch nicht unter den gasförmigen Producten der trockenen Destillation beobachtet worden; aber Jacobsen schreibt dies seiner leichteren Condensation und dem Umstande zu, daß es in kleinen Mengen neben dem Acetylen schwer zu erkennen ist.

Die Bildung der anderen im Theer vorkommenden Kohlenwasserstoffe ist auch nach Jacobsen's Theorie nur durch Wasserstoffaustritt zu erklären, wie Anschütz hervorhebt[3]):

$$\underset{\text{Acetylen}}{5\,C_2H_2} = \underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} + 2\,H$$

$$\underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} + \underset{\text{Acetylen}}{2\,C_2H_2} = \underset{\text{Anthracen oder Phenanthren}}{C_{14}H_{10}} + 2\,H$$

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 853. [2]) Jacobsen hat diesen Theil seiner Theorie selbst modificiren müssen. In den Berichten 1886, S. 2515 erklärt er es für erwiesen, daß im Steinkohlentheer Benzolsubstitutionsproducte mit längeren Seitenketten enthalten sind; aber er konnte diese nicht in hinlänglich großen Mengen erhalten, um sie zu identificiren. [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 1215.

Anthracen und Phenanthren können auch aus einer Ditoluol-Condensation entstehen:

$$2 C_7 H_8 = C_{14} H_{10} + 6 H.$$

Nach Jacobsen's Theorie ist es erklärlich, daß man in der That im Steinkohlentheer von den Homologen des Benzols nur methylirte Abkömmlinge desselben gefunden hat, nämlich das Toluol, die drei möglichen Xylole, und von den Körpern der Formel $C_9 H_{12}$ zwei Trimethylbenzole, aber weder Cumol (Isopropylbenzol) noch Propylbenzol oder Aethylmethylbenzol. Allerdings wird in älteren Schriften das Cymol (Methyl-propyl-benzol) als Bestandtheil des Theeres aufgeführt, aber auf unzureichende Gründe hin, so daß jetzt allgemein das Cymol als nicht im Theer vorhanden gilt. Seitdem aber K. E. Schulze im Steinkohlentheer Tetramethylbenzole entdeckt hat, kann Jacobsen's Theorie nicht mehr unverändert angenommen werden, abgesehen von seiner eigenen Vermuthung (a. v. S. Anm. 2), wonach auch Derivate mit längeren Seitenketten im Theer vorkommen. K. E. Schulze selbst [1]) hat eine andere Theorie über die Bildung der Kohlenwasserstoffe im Theer aufgestellt. Er hält die Phenole für die primären Producte, und glaubt, daß die Kohlenwasserstoffe aus diesen durch Abspaltung der Elemente des Wassers gebildet würden (vergl. S. 76). Es liegt nahe anzunehmen, daß keiner dieser Theorien ausschließliche Geltung einzuräumen ist.

Benzol, $C_6 H_6$.

Syn. Benzin (dieses Wort wird jetzt gewöhnlich für die leichten Petroleum-Kohlenwasserstoffe oder auch für variable Mischungen von Benzol, Toluol u. s. w. gebraucht), Phenylwasserstoff. Es wurde entdeckt 1825 von Faraday in der aus comprimirtem Oelgase sich abscheidenden Flüssigkeit. Mitscherlich stellte es 1833 durch trockene Destillation von benzoesaurem Kalk dar und gab ihm die jetzt angenommene empirische Formel, sowie auch seinen Namen; auch entdeckte er das Nitrobenzol. Im Steinkohlentheer will es zuerst Leigh entdeckt haben; seine darauf bezügliche Mittheilung sei der britischen Naturforscherversammlung 1842 vorgelegt, aber durch ein Versehen in deren Berichten nicht erwähnt worden [2]). Jedenfalls blieb diese Beobachtung unbekannt und ganz unfruchtbar; der eigentliche Ruhm, das Benzol im Steinkohlentheeröl entdeckt und bestimmt durch seine Verwandlung in Nitrobenzol und Anilin erkannt zu haben, gebührt jedenfalls A. W. Hofmann (1845 [3]), und die Methode, nach welcher es in beliebigen Mengen aus dem Steinkohlentheer gewonnen werden konnte, wurde in seinem Laboratorium von Charles Mansfield [4]) ausgearbeitet. Derselbe führte auch die fabrikmäßige Darstellung des Benzols im Großen aus; er beschrieb schon ganz genau das Princip der Dephlegmation, durch welches man die einzelnen Kohlenwasserstoffe von einander trennen kann, und wies mit aller Bestimmtheit darauf hin, daß hierfür die in der Spiritusrectifikation gebräuchlichen Apparate,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 143. [2]) Monit. scient. 1865, p. 446. [3]) Ann. Chem. Pharm. 54, 204. [4]) E. P. 11960, vom 11. Nov. 1847.

sogar mit größerem Vortheil als beim Spiritus selbst, angewendet werden könnten [1]), eine Hinweisung, welche überall irriger Weise als von C. Kopp ausgegangen bezeichnet wird, während dieser davon erst 1860 [2]) spricht. Mansfield fiel seiner Entdeckung zum Opfer; als er am 17. Februar 1854 mit der Destillation von Benzol in ziemlich großem Maßstabe zur Ausstellung in Paris beschäftigt war, stieg die in der Retorte siedende Flüssigkeit über und entzündete sich, wobei er so schwere Brandwunden davon trug, daß er diesen wenige Tage darauf erlag.

Mansfield benutzte auch schon die (übrigens schon von Faraday beobachtete) Eigenschaft des Benzols, bei 0° zu krystallisiren, zu seiner Darstellung im Zustande völliger Reinheit. Man preßt das flüssig Gebliebene ab und wiederholt, wenn nöthig, diese Operation. Hofmann [3]) hat indessen gezeigt, daß hierbei die Krystalle leicht Mutterlauge einschließen und das Product dadurch doch toluolhaltig bleibt. Man soll daher die Bildung größerer Krystalle verhüten und durch Luftdruck die Mutterlauge vollständig davon trennen, wozu er einen für Laboratoriumszwecke bestimmten kleinen Apparat beschreibt.

Das Benzol entsteht einerseits durch Synthese (Condensation) aus dem Acetylen und anderen fetten Körpern von einfacher Molecularconstitution, andererseits durch Zerfallen von complicirter zusammengesetzten Verbindungen, sowohl der fetten als der aromatischen Classe, in beiden Fällen durch die Einwirkung von starker Hitze. In verschlossenen Röhren auf 400° erhitzt, bleibt es unverändert. Es stellt also einen der beständigsten organischen Körper vor, zerfällt übrigens beim Durchleiten durch glühende Röhren ebenfalls unter Bildung von höher condensirten Kohlenwasserstoffen, namentlich Diphenyl [Berthelot, Schulze [4]), Schmidt [5]), Behr und von Dorp [6])]. Mit Aethylen zusammen durch glühende Röhren geleitet giebt es Styrol, Naphtalin, Diphenyl, Acenaphten, Anthracen ꝛc. (Berthelot); alle diese Körper werden sich daher nothwendig im rohen Leuchtgas und in dessen Theer finden müssen.

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Sein Siedepunkt wird angegeben = 80 bis 81° (Mansfield), 80,4° bei 760 mm Druck (Kopp), 80,1° (Warren), 80,36° bei 760 mm Druck (Regnault). Nach Adrieenz [7]) siedet das Benzol aus Theer bei 80,53 bis 80,62°; das aus Benzoesäure bei 80,60 bis 80,67°. Die Temperatur einer siedenden Mischung von Benzol und Wasser ist nach Naumann [8]) 68,5°, diejenige der Dämpfe 69,1°. Bei 0° erstarrt es zu einer Krystallmasse, welche bei 4,45° (Regnault) oder 7° (Mitscherlich) schmilzt. Die Krystalle sind nach Groth [9]) orthorhombische Prismen, deren Axen $a:b:c$ im Verhältniß 0,891 : 1 : 0,799 stehen. Sein specifisches Gewicht beträgt nach Kopp bei 0° 0,8991, nach Mendelejeff bei 15° 0,8841; nach Warren bei

---

[1]) Vortrag in der Royal Institution vom 27. April 1849, übersetzt im Moniteur scientifique 1865, p. 440. [2]) Monit. scient. 1860, p. 829. [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1871, S. 162. [4]) Ann. Chem. **174**, 201. [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874, S. 1365. [6]) Ebendas. 1873, S. 723. [7]) Ebendas. 1873, S. 441. [8]) Ebendas. 1877, S. 142. [9]) Poggend. Ann. **141**, 31.

0° 0,8957, bei 15° 0,8820. Der Ausdehnungscoefficient beträgt nach Kopp bei t^0 (zwischen 11,4 und 81,4°):

$$V_t = 1 + 0{,}001171626\,t + 0{,}00000127755\,t^2 + 0{,}0000000080648\,t^3.$$

Adrieenz[1]) giebt folgende Tabelle des specifischen Gewichts von Benzol (aus Benzoesäure) bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	Specif. Gew.	Volum	Temp.	Specif. Gew.	Volum
0°	0,90023	1	45°	0,85291	1,05550
5	0,89502	1,00582	50	0,84748	1,06228
10	0,88982	1,01169	55	0,84198	1,06924
15	0,88462	1,01764	60	0,83642	1,07637
20	0,87940	1,02367	65	0,83078	1,08370
25	0,87417	1,02979	70	0,82505	1,09123
30	0,86891	1,03603	75	0,81923	1,09898
35	0,86362	1,04238	80	0,81331	1,10696
40	0,85829	1,04887			

Das specifische Gewicht des Benzols aus Theeröl fand er bei 0° 0,90122 und 0,90129.

Die specifische Wärme des Benzols ist nach Kopp zwischen 19 und 46° = 0,450. Sein Brechungsindex ist nach Gladstone[2]) bei 9° für die Linie A 1,4593, für D 1,5050, für H 1,5307; nach Adrieenz[3]) bei 15,2° für D = 1,4957.

In chemischer Beziehung ist das Benzol nicht nur von außerordentlich großer Bedeutung für die Industrie, sondern noch mehr für die theoretische Chemie. Das ungeheure Heer der „aromatischen Verbindungen“, mit dem sich jetzt die Mehrzahl der theoretischen Chemiker beschäftigt, leitet sich sämmtlich vom Benzol her. Es würde wohl als eine nahezu unmögliche Aufgabe erscheinen, sich in diesem unabsehbaren Gebiete zurechtzufinden, wenn nicht Kekulé's berühmte Constitutionstheorie des Benzols Licht und Ordnung hineintrüge. Man kann mit Bestimmtheit sagen, daß ohne eine solche Theorie nicht entfernt so viele und so wichtige aromatische Verbindungen entdeckt worden wären, als dies der Fall ist. Kekulé's Hypothese ist unstreitig eine der bahnbrechendsten und fruchtbarsten, welche je in der Chemie aufgestellt worden sind.

Fast alle Chemiker sind (mit Kekulé) darüber einig, daß die sechs Kohlenstoffatome des Benzols in geschlossener Verkettung mit einander stehen, und daß von den vier Valenzen (Verbindungseinheiten) jedes Atoms drei an andere Kohlenstoffatome desselben Kernes gebunden sind, während die vierte Valenz durch Wasserstoffatome gesättigt ist. Aber über die Art der Bindung jener drei Valenzen gehen die Ansichten aus einander, und es scheint hier nicht am Orte, auf diese noch nicht abgeschlossenen Theorien einzugehen.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Chem. Soc. Journ. 1881, 23, 152. [3]) Loc. cit.

In der Regel bezeichnet man schon der Einfachheit wegen das Benzol durch ein einfaches Sechseck, und seine Derivate durch Anfügung der betreffenden Gruppen an dessen Ecken, während die leeren Ecken mit Wasserstoff besetzt zu denken sind.

Das Benzol ist in Wasser sehr wenig löslich, immerhin aber so weit, daß es ihm seinen Geruch mittheilt. In Alkohol, Aether, Holzgeist, Aceton etc. ist es leicht löslich. Seinerseits löst es Jod, Schwefel[1]), Phosphor (in der Wärme) und mit großer Leichtigkeit Fette, ätherische Oele, Harze etc. Es ist leicht entzündlich, und giebt namentlich auch leicht brennbare Dämpfe, weshalb bei seiner Aufbewahrung in größeren Mengen Vorsicht zu beobachten ist. Es brennt dabei mit stark rußender Flamme. Wenn man Leuchtgas durch Benzol leitet, so wird dessen Leuchtkraft ungemein erhöht. Berthelot schreibt sogar die Leuchtkraft des Leuchtgases ganz wesentlich dem Benzol zu, welches es enthält, während man früher dafür speciell nur die Körper der Aethylenreihe in Anspruch genommen hatte. Bestätigt wird dies durch Untersuchungen von Knublauch und wird jetzt wohl ziemlich allgemein als richtig angenommen. Selbst atmosphärische Luft, durch Benzol geleitet, giebt ein mit heller Farbe brennendes Gemisch, worauf gerade Mansfield (es war ja vor Entdeckung der Anilinfarben) seine Haupthoffnungen auf eine industrielle Verwerthung des Benzols gründete. Eine quantitative Untersuchung der Leuchtkraft des Benzols, wenn es in Dampfform mit nicht leuchtenden brennbaren Gasen gemischt ist, rührt von Frankland und Thorne her.

Beim Einathmen bringt Benzol zuerst eine Beschleunigung des Pulsschlages, hierauf Betäubung, und in größeren Dosen (z. B. für eine Katze 50 g) den Tod hervor. Bei Menschen verursacht die Einathmung von 10 g Benzol Kopfweh, Schwindel, Brech- und Hustenreiz und Schläfrigkeit. 40 bis 50 g verursachen Anästhese, ähnlich wie Chloroform, mit starker Schweißabsonderung, zuweilen mit allen Symptomen der Trunkenheit. Die Arbeiter klagen oft über „Ameisenkriechen" und Trockenheit der Haut, in Folge davon, daß die Talgsubstanzen der Haut aufgelöst werden. Trotzdem sind die in Kautschukfabriken beschäftigten Arbeiter, welche beständig Benzoldämpfen ausgesetzt sind, von normaler Gesundheit.

Die Veränderungen des Benzols beim Leiten durch glühende Röhren sind schon oben (S. 101) angeführt worden.

Concentrirte Schwefelsäure greift bei gewöhnlicher Temperatur das Benzol nur sehr wenig an, weshalb man es durch Behandlung damit von seinen Verunreinigungen großentheils befreien kann (siehe Cap. 10). Selbst dann enthält gewöhnliches Benzol etwas Thiophen, welches durch gründlicheres Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure entfernt werden kann, wenn man dies fortsetzt, bis die Indopheninreaction, d. h. die dem Isatin ertheilte blaue Farbe, verschwindet (V. Meyer). Bei längerer Einwirkung, besonders in der Hitze entsteht Benzolmonosulfosäure, $C_6H_5 . SO_3H$, und bei sehr hoher Temperatur, oder noch leichter

[1]) Die bei höherer Temperatur sehr bedeutende Löslichkeit des Schwefels in Benzol und außerdem (auch schweren) Steinkohlentheerölen ist ausführlich untersucht worden von E. Pelouze jun. (Compt. rend. **68**, 1179; **69**, 56; Dingl. Journ. **193**, 152, 513; Wagner's Jahresber. 1869, S. 67).

bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure, Benzoldisulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$. Concentrirte Salpetersäure führt das Benzol in Nitrokörper (Mono- oder Dinitrobenzol) über, worauf seine Erkennung und Bestimmung und großentheils seine technische Verwendung beruht. Oxydirende Reagentien, wie Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd, Chromsäure etc., greifen es nur schwierig und unter Bildung complicirter Producte an. Chlor und Brom geben damit Additions- und Substitutionsproducte.

Toluol, $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$.

Syn. Methylbenzol. Es wurde entdeckt 1838 von Pelletier und Walter in den Condensationsproducten von der Harzgasbeleuchtung und „Retinaphte" genannt. Später erhielt es Deville durch die trockene Destillation des Tolubalsams, woher sein Name stammt, den ihm Berzelius gegeben hat. Im Steinkohlentheer wurde es von Mansfield[1]) gefunden, und seitdem in vielen Mineralölen etc. Seine Bildung, zugleich mit den analogen Verbindungen, ist oben (S. 98) besprochen worden. Es wird in großen Mengen und, wenn man will, im Zustande ziemlich großer Reinheit in industriellem Maßstabe aus dem Steinkohlentheer erhalten, und findet eine sehr umfangreiche Anwendung, theils zur Darstellung von in Farbstoffe eingehenden Derivaten, theils als Auflösungsmittel. Im Zustande absoluter chemischer Reinheit ist es jedoch nur sehr schwer und umständlich herzustellen, weil ihm die Krystallisationsfähigkeit des Benzols abgeht.

Es kann der Theorie nach nur ein Toluol geben, und daß wirklich alle Toluole, aus ganz verschiedenen Quellen herstammend, identisch sind, ist von Berthelot[2]) und Rosenstiehl[3]) erwiesen worden.

Toluol ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Ihr Siedepunkt ist nach Wilson bei 110°, nach Wilbrand und Beilstein 111°, nach Warren 110,3°. Es wird bei —20° noch nicht fest. Sein specifisches Gewicht ist nach Warren bei 0° 0,8824, bei 15° 0,8720; nach Louguinine bei 0° 0,8841, bei 15° 0,8702; Letzterer giebt folgende Formel für sein Volum bei der Temperatur t, wenn dasjenige bei 0° = 1 ist:

$$V_t = 1 + 0{,}001028\,t + 0{,}000001779\,t^2.$$

Deville giebt seinen Brechungsindex = 1,4899 an.

Der Geruch des Toluols ist ein wenig verschieden von dem des Benzols. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, theilt ihm aber seinen Geruch mit; mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. ist es mischbar. Es löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette etc. Entzündet brennt es mit heller, sehr stark rußender Flamme. Durch glühende Röhren geleitet giebt es Benzol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren etc.

Nach Berthelot besitzt das Toluol eine ähnliche Fähigkeit wie das Terpentinöl, den Sauerstoff activ zu machen; wenn man Toluol mit einer sehr ver-

---

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. 1, 244. [2]) Bull. Soc. chim. 1869, 11, 381. [3]) Ibid. 11, 385.

.. lauwarmen Lösung von Indigo in Gegenwart von Luft schüttelt, so tritt ..kfung ein.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Toluol in der Wärme bei längerem ..eln; rauchende Schwefelsäure thut es viel schneller. Es bilden sich dabei ..somere Sulfosäuren. Salpetersäure von weniger als 1,42 specifischem ..cht wirkt in der Kälte nicht auf Toluol; aber rauchende Salpetersäure wirkt .. darauf ein, noch heftiger als auf Benzol, unter Bildung von Nitro-..cten bis zum Trinitrotoluol. Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, ..msäure, Kaliumpermanganat) verwandeln es in Benzoesäure, aber nur ..rig und mit großem Verluste, so daß diese directe Oxydation bis jetzt kaum ..chnischer Proceß ausgeführt wird.

Xylole, $C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$.

Syn. Dimethylbenzole. Das Xylol (d. h. ein Gemenge der Isomere) wurde ..0 von Cahours im rohen Holzgeist entdeckt. Im Steinkohlentheer wiesen ..itthausen und Church nach. In letzter Zeit ist es von Friedel und ..fts synthetisch erhalten worden durch Behandlung von Benzol oder Toluol ..Chlormethyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Das Xylol des Steinkohlentheers, selbst wenn es von seinen Homologen ganz ..i war, zeigte noch immer große Verschiedenheit der Eigenschaften in den ..en verschiedener Beobachter. In dem höchst gereinigten Zustande zeigt es .. Siedepunkt von 138 bis 140°, und bei 0° ein specifisches Gewicht von 0,877. .. Volum zwischen 0° und 100° wird nach Louguinine durch die Formel:

$$V_t = 1 + 0{,}0009506\,t + 0{,}000001632\,t^2$$

..ittelt. Wenn man Wasserdampf in Xylol einströmen läßt, so wird es davon .. fortgerissen. Der gemischte Dampf hat eine Temperatur von 91,5° und ..ält auf 100 Thle. Xylol 44 Thle. Wasser, unabhängig von der Form des ..ßes und der Schnelligkeit der Destillation [1]).

Durch Fittig's Untersuchungen [2]) wurde es zuerst (1869) nachgewiesen, ..ß das Steinkohlentheerxylol kein einheitlicher Körper ist. Nach Fittig enthielte .. 90 Proc. Metaxylol und 10 Proc. Paraxylol. O. Jacobsen [3]) hat jedoch ..ch Orthoxylol nachgewiesen, und schätzte damals das Verhältniß auf 70 bis ..5 Metaxylol, 20 bis 25 Paraxylol und 10 bis 15 Orthoxylol; jedenfalls wird .. in verschiedenen Theeren nicht ganz gleich bleiben.

Rohxylol, d. h. solches, welches nicht mit Schwefelsäure behandelt worden ..t, die viel Orthoxylol auflöst, muß viel mehr Orthoxylol enthalten, als von ..acobsen in dem gereinigten Artikel aufgefunden wurde, den er untersucht hatte. ..iese, in der ersten Auflage dieses Werkes (S. 44) aufgestellte Vermuthung ist ..n Jacobsen selbst [4]) bestätigt worden, indem er später bis 25 Proc. Orthoxylol .. roher Steinkohlentheernaphta auffand.

---

1) Naumann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 1426. 2) Annal. Chem. ..arm. 153, 265. 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, S. 1009. 4) Berichte ..1, S. 2628.

Folgendes sind die Eigenschaften der einzelnen Xylole:

Orthoxylol, $C_6H_4{-CH_3(1) \atop -CH_3(2)}$, farblose Flüssigkeit, deren angenehmer aromatischer Geruch verschieden von dem seiner beiden Isomeren ist. Siedepunkt 141 bis 142°, wird bei — 22° noch nicht fest. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure und bildet dabei nur eine Sulfosäure. Verdünnte Salpetersäure giebt damit Orthotoluylsäure vom Schmelzpunkt 102°; Kaliumpermanganat giebt Phtalsäure; Chromsäure verbrennt sie ganz. Das Sulfochlorid schmilzt bei 52°, das Sulfamid bei 144°.

Metaxylol (Syn. Isoxylol), $C_6H_4{-CH_3(1) \atop -CH_3(3)}$. Siedepunkt 139°. Ebenfalls löslich in concentrirter Schwefelsäure, wobei zwei Sulfosäuren entstehen. Verdünnte Salpetersäure giebt bei 106° schmelzende Metatoluylsäure; Kaliumpermanganat und Chromsäure bilden Isophtalsäure. Sie giebt zwei Sulfochloride, das eine vom Schmelzpunkt 34°, das andere flüssig, und zwei Sulfamide, Schmelzpunkt 137° und 96°. Spec. Gew. bei 19° = 0,8668.

Paraxylol, $C_6H_4{-CH_3(1) \atop -CH_3(4)}$, schmilzt bei 15° und siedet bei 137,5 bis 138°. Hat (wie das vorige) einen eigenthümlichen, von dem des Benzols verschiedenen Geruch. Glinzer und Fittig geben das specifische Gewicht eines noch nicht völlig reinen Paraxylols = 0,8625 bei 18,5° an. Es wird von concentrirter Schwefelsäure selbst in der Wärme sehr wenig angegriffen, wohl aber von schwach rauchendem Vitriolöl, welches es unter Bildung einer Sulfosäure löst, die man durch Zusatz von etwas Wasser niederschlagen und durch Umkrystallisiren reinigen kann; durch trockene Destillation derselben kann man reines Paraxylol regeneriren. Zugleich giebt dies den Weg an, auf welchem man es isoliren kann. Verdünnte Salpetersäure giebt bei 178° schmelzende Paratoluylsäure; Kaliumpermanganat und Chromsäure bilden Terephtalsäure. Das Sulfochlorid schmilzt bei 26°, das Sulfamid bei 148°. Die drei Isomeren werden nach Jacobsen in folgender Weise von einander getrennt. Man verwandelt sie durch Behandlung mit Schwefelsäure in Sulfosäuren; die überschüssige Schwefelsäure wird möglichst durch kohlensauren Kalk entfernt, die Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschuß von Natriumcarbonat versetzt und das Filtrat soweit eingedampft, daß beim Erkalten eine erhebliche Ausscheidung von Salz stattfindet. Dieses ist orthoxylolsulfosaures Natron, welches durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann, während die Mutterlaugen metaxylolsulfosaures Natron enthalten. Aus diesen Salzen gewinnt man die entsprechenden Kohlenwasserstoffe durch trockene Destillation oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 195°. Uebrigens enthält das Theerxylol auch noch einen bisher noch nicht untersuchten paraffinartigen Körper, welcher selbst nach Behandlung mit rauchender Schwefelsäure unangegriffen bleibt (vgl. Levinstein's Verfahren im 11. Capitel).

Friedel und Crafts beschrieben eine, für technische Zwecke kaum in Betracht kommende Trennungsmethode des Aethylbenzols von den Xylolen mittelst der Bromderivate (Compt. rend. **101**, 1218).

Trimethylbenzole, $C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$.

Daß Körper der empirischen Formel C_9H_{12} im Steinkohlentheer vorkommen, ist schon 1848 von Mansfield (loc. cit.) gefunden worden; jedenfalls hatte er aber nur eine unreine Substanz vor sich. Er sowie die späteren Chemiker noch eine Reihe von Jahren lang glaubten es dabei mit einem einheitlichen Körper zu thun zu haben, der mit dem von Pelletier und Walter 1837 aus Harzöl erhaltenen Retinyl, oder dem von Gerhardt und Cahours aus Cuminsäure erhaltenen Cumol (Propylbenzol) identisch sei. Sehr häufig verwechselte man auch Xylole mit Cumol. Genauer zeigte dies Beilstein[1]), welcher die von den Homologen getrennte Substanz als Pseudocumol beschrieb. Schon Warren[2]) hatte sie im ähnlichen Zustande bei 169,8° siedend erhalten. Aber erst Fittig und seine Schüler[3]) bewiesen, daß das Beilstein'sche Pseudocumol ein Gemenge zweier Isomeren, beides Trimethylbenzole, sei, nämlich des jetzt speciell sogenannten Pseudocumols (1, 2, 4) und des Mesitylens (1, 3, 5). Daneben hat übrigens O. Jacobsen[4]) noch ein bei 170 bis 171° siedendes Paraffin von der Formel $C_{10}H_{22}$ nachgewiesen.

Die Reindarstellung beider Kohlenwasserstoffe ist namentlich von O. Jacobsen[5]) beschrieben worden, ist aber ein so umständlicher Proceß, daß an eine technische Verwerthung desselben sicher nicht zu denken ist.

Engler[6]) hat sowohl Pseudocumol als Mesitylen in verschiedenen Petroleumsorten aufgefunden; ebenso Markownikoff (vergl. S. 98).

Pseudocumol, $C_6H_3\begin{matrix}-CH_3(1)\\-CH_3(2)\\-CH_3(4)\end{matrix}$, siedet bei 169,5°[7]). Sein Geruch ist verschieden von dem der niedrigeren Homologe. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, aber sehr wenig löslich in Eisessig (wie auch Mesitylen). Mit rauchender Schwefelsäure behandelt löst es sich (wie Mesitylen) unter Bildung einer Sulfosäure.

Mesitylen, $C_6H_3\begin{matrix}-CH_3(1)\\-CH_3(3)\\-CH_3(5)\end{matrix}$, entdeckt von Kane[8]), durch Behandlung von Aceton mit Schwefelsäure, von Fittig im Steinkohlentheer. Siedet bei 163° (Fittig); Geruch etwas knoblauchartig. Bildet nach K. E. Schulze (Berichte 1887, S. 410) den Hauptbestandtheil der im Theer vorkommenden Trimethylbenzole.

Hemellithol, $C_6H_3\begin{matrix}-CH_3(1)\\-CH_3(2)\\-CH_3(3)\end{matrix}$, entdeckt von O. Jacobsen[9]) und von demselben später im Steinkohlentheer gefunden[10]). Siedepunkt 175 bis 175,5°; erstarrt noch nicht bei −20°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **133**, 32. [2]) Chem. News **12**, 292. [3]) Ann. Chem. Pharm. **139**, 184; **145**, 137; **150**, 257, 283, 292. [4]) Ann. d. Chem. **184**, 179. [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 256. [6]) Ebendaselbst 1885, S. 2234. [7]) Jacobsen, ebendaselbst 1886, S. 2513. [8]) Poggend. Ann. **44**, 474. [9]) Berl. Ber. 1882, S. 1857. [10]) Ebendaselbst 1886, S. 2517.

Tetramethylbenzole.

K. E. Schulze[1]) fand das Durol 1, 2, 4, 5 in der zwischen 180° und 200° siedenden Fraction des Steinkohlentheers, nach Entfernung der basischen und phenolartigen Körper. Es bildet weiße Schuppen mit schwacher Fluorescenz, und riecht ähnlich dem Pseudocumol. Schmelzpunkt 80 bis 81°, Siedepunkt 196°; es sublimirt viel schwieriger als Naphtalin. Außerdem sind in demselben Oele, welches im Steinkohlentheer in beinahe ebenso großer Menge wie Benzol vorkommt, noch andere Isomere vorhanden; das Isomer 1, 2, 3, 5 sogar in größerer Menge als das eben beschriebene[2]).

Ueber das Vorkommen von Additionsproducten der Benzolreihe im Theer s. oben S. 96.

Styrol, $C_8H_8 = C_6H_5.CH = CH_2$.

Syn. Cinnamen, Phenyläthylen. Gewöhnlich aus dem Storax oder Perubalsam gewonnen; von Berthelot[3]) synthetisch durch Condensation von Acetylen bei der Erweichungstemperatur des Glases oder besser durch Leiten eines Gemisches von Benzol und Aethylen durch rothglühende, oder noch besser durch weißglühende Röhren erhalten:

$$C_6H_6 + C_2H_4 = C_8H_8 + H_2.$$

Diese Reactionen erklären das Vorkommen des Styrols im Steinkohlentheer, worin es freilich keinesfalls in erheblicher Menge vorkommt.

Farbloses bewegliches Oel, von starkem aromatischen Geruch, zugleich an den des Benzols und den des Naphtalins erinnernd. Bei — 20° wird es noch nicht fest, siedet bei 145°, verflüchtigt sich aber schon rasch bei gewöhnlicher Temperatur, so daß es auf Papier keine bleibenden Fettflecken läßt. Specif. Gew. 0,876 bei 16°. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Benzols völlig analog. Aetzkali ist ohne Wirkung darauf, rauchende Schwefelsäure verwandelt es in eine Sulfosäure, gewöhnliche Schwefelsäure nur in ein festes Polymer, welches bei der Destillation wieder in Styrol übergeht. Chlor und Brom addiren sich direct zu ihm. Rauchende Salpetersäure löst es unter Bildung eines Nitrokörpers auf. In der Rothgluth spaltet es sich in Benzol und Acetylen:

$$C_8H_8 = C_6H_6 + C_2H_2$$

oder, wenn gemischt mit Wasserstoff, in Benzol und Aethylen:

$$C_8H_8 + H_2 = C_6H_6 + C_2H_4,$$

also die umgekehrte Reaction wie die seiner Bildungsgleichung. Mit Aethylen erhitzt, giebt es Benzol und Naphtalin, mit Benzol erhitzt, Naphtalin und Anthracen. Es spielt also vielleicht eine wichtige Rolle bei der Bildung dieser höheren

[1]) Berl. Ber. 1885, S. 3032. [2]) K. E. Schulze, Berichte 1887, S. 410.
[3]) Compt. rend. 63, 481, 518, 792, 834; 68, 327.

Kohlenwasserstoffe und ist gerade darum nicht mehr in großer Menge im Theer vorhanden.

Styrolenhydrür, C_8H_{10}.

?

Naphtalin, $C_{10}H_8$.

Entdeckt 1820 von Garden; zuerst genauer studirt von Laurent. Es entsteht durch die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen in unzähligen Fällen, aber erst bei ziemlich hohen Temperaturen, so daß Theere, welche bei sehr niederer Temperatur gewonnen werden, es gar nicht enthalten. Im Steinkohlentheer der Gasanstalten kommt es stets vor, aber in sehr wechselnder Menge; seitdem man in thönernen Retorten bei viel höherer Temperatur als früher in den gußeisernen Retorten arbeitet, ist seine Menge sehr gewachsen. Die Angabe von Calvert[1]), daß der Theer von Newcastler Kohle 58 Proc. Naphtalin enthalte, ist einfacher Unsinn. Für gewöhnlich dürfte ein Theer selten mehr als 5 bis höchstens 10 Proc. enthalten. Die Art seiner Bildung ist oben erklärt worden.

Es bildet im reinen Zustande weiße Krystallmassen, oder dünne, rhomboidale Blättchen; bei freiwilliger Verdunstung einer ätherischen Lösung erhält man monoklinische Prismen (Laurent). Es schmilzt bei 79°; sein Siedepunkt wird verschieden angegeben, nämlich von 212 bis 220°. Gewöhnlich nimmt man 217° oder 218° als die richtigste Zahl an. Specif. Gew. bei 15° = 1,1517, bei 18° 1,158, bei 79,2° (seinem Schmelzpunkte) 0,9778, bei 100° = 0,9628 (vergl. mit Wasser von 0°). Geschmolzenes Naphtalin absorbirt nach Vohl[2]) eine große Menge Luft, welche es beim Erkalten wieder ausgiebt; sie sei viel sauerstoffreicher als die atmosphärische Luft.

Naphtalin verflüchtigt sich schon weit unter seinem Siedepunkte und läßt sich daher sowohl mit Wasserdämpfen als mit den Dämpfen leichter Theeröle destilliren; deshalb erscheint es stets in Gesellschaft der letzteren in den rohen Theerölen. In einer ammoniakalischen Atmosphäre verflüchtigt es sich leichter als in Luft, Wasserstoff ꝛc. (Tieftrunck, Berl. Ber. 1878, S. 1466). Selbst bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich langsam und verbreitet dabei einen durchdringenden Theergeruch, welcher lange an Kleidern ꝛc. haftet und die Motten sowie anderes Ungeziefer fernhalten soll. Nach Ballo (Dingl. Journ. 202, 377) sei dieser Geruch dem Naphtalin nicht eigenthümlich, sondern komme von einem Gehalte an Leukolinöl her, doch zeigt auch das reinste darstellbare Naphtalin ganz deutlich einen, wenn auch nicht so stechenden und unangenehmen Geruch. Sein Geschmack ist beißend. Es brennt mit sehr stark rußender Flamme; aber wenn sein Dampf in geringer Menge dem Leuchtgas beigemengt ist, so erhöht er dessen Leuchtkraft ganz bedeutend.

Es ist unlöslich in kaltem[3]), aber nicht ganz unlöslich in heißem Wasser, so daß letzteres beim Erkalten sich milchig trübt. Sehr löslich ist es in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und Essigsäure. Namentlich ist es auch sehr

---

[1]) Compt. rend. 49, 262. [2]) Journ. f. pr. Chem. 102, 29. [3]) Lupton (Chem. News 33, 90) bezweifelt dies, aber ohne positiven Gegenbeweis.

löslich in Phenolen, aber bedeutend weniger in den schwereren indifferenten Theerölen. Im geschmolzenen Zustande löst es Phosphor, Schwefel, Indigo und einige Schwefelmetalle, welche beim Erkalten herauskrystallisiren. Nach v. Bechi[1]) lösen 100 Thle. absoluter Alkohol bei 15° 5,29 Thle., beim Siedepunkt beliebige Mengen Naphtalin; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 31,94 Thle., bei 100° beliebig viel Naphtalin.

Die Alkalien wirken kaum auf Naphtalin; doch lösen alkalische Flüssigkeiten ein wenig davon. Concentrirte Schwefelsäure giebt damit beim Erhitzen Sulfosäuren, und zwar unter 70° meist die α-Sulfosäure, bei 160° fast nur β-Sulfosäure. Dieses Verhalten ist sehr wichtig, weil die entsprechenden Naphtole nur aus den ihnen entsprechenden Sulfosäuren gemacht werden können. Chlor giebt damit sowohl Additions- als Substitutionsproducte; Salpetersäure Nitronaphtalin.

Die Constitution des Naphtalins ist namentlich durch die Arbeiten von Erlenmeyer[2]) und Gräbe[3]) vollständig aufgeklärt worden, und man nimmt allgemein an, daß dasselbe aus zwei mit zwei Kohlenstoffatomen an einander hängenden Benzolkernen bestehe.

Zur Nachweisung von Naphtalin in einem Destillationsproduct behandelt Vohl dieses mit rauchender Salpetersäure, setzt viel Wasser zu, wäscht die unlösliche Nitroverbindung aus und bringt sie in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Einfach-Schwefelkalium und 1 Thl. Aetzkali; bei Spuren von Naphtalin entsteht eine prächtig violett-blaue Lösung.

Naphtalindihydrür, $C_{10}H_{10}$.

Entdeckt von Berthelot[4]) als Product der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Naphtalin; kommt nach ihm auch fertig gebildet im Steinkohlentheer vor.

Es ist eine wenig bewegliche Flüssigkeit von starkem, unangenehmem Geruche, welche bei 200 bis 210° siedet. Sie wird von Brom heftig angegriffen und löst sich in der Kälte in rauchender Salpetersäure auf.

Naphtalintetrahydrür, $C_{10}H_{12}$,

kommt neben dem vorigen in geringer Menge vor und siedet gegen 190°. Seine anderen Eigenschaften ähneln denjenigen des vorigen Körpers.

Krämer und Böttcher[5]) halten diese von Berthelot im Theer gefundenen Körper, welche sie auch im Petroleum gefunden haben, und zu denen jedenfalls auch die von Markownikoff (S. 98) im Petroleum nachgewiesenen Körper der Formeln $C_{11}H_{14}$, $C_{11}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$ ꝛc. gehören, nicht für Naphtalinhydrüre, sondern eher für Körper der Formeln:

$$\begin{array}{c} C_6H_4—C_2H_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C_2H_4 \end{array}, \quad \begin{array}{c} C_6H_4—C_2H_4 \\ \diagdown\ \diagup \\ C_2H_4 \end{array}$$

u. s. w.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879, S. 1978. [2]) Ann. Chem. Pharm. 137, 346. [3]) Zeitschr. f. Chem. (2) 4, 114. [4]) Bull. Soc. Chim. 1868, 9, 287. [5]) Berichte 1887, S. 603.

In Folge der Ringbildung addiren sie kein Brom, geben aber in Folge der Anwesenheit von Acetylengruppen Sulfosäuren. Bei der Ueberhitzung gehen sie nicht in Naphtalin ꝛc. über, was gegen ihre Natur als Hydrüre desselben spricht.

Methylnaphtaline, $C_{11}H_{10}$.

Reingruber[1]) fand solche in dem flüssig bleibenden, zwischen 220° und 270° übergehenden Theile des Steinkohlentheeröles; aber die beiden isomeren Methylnaphtaline wurden erst von K. E. Schulze[2]) getrennt. Sie sind mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig in allen Verhältnissen mischbar. Oxydationsmittel wirken lebhaft darauf ein und zerstören sie vollständig unter Entwickelung von Kohlensäure.

α-Methylnaphtalin ist ein farbloses Oel von aromatischem Geruch, stark lichtbrechend, aber im reinen Zustande nicht fluorescirend. Es bleibt bei — 18° flüssig und siedet bei 240 bis 243°. Specif. Gew. 1,0287 bei 11,5°.

β-Methylnaphtalin krystallisirt in dem Naphtalin etwas ähnlichen Schuppen von ziemlich stechendem Geruch und brennendem Geschmack; es schmilzt bei 32,5° und siedet bei 241 bis 242°.

Das gewöhnliche Kreosotöl des Handels, welches hauptsächlich zwischen 200° und 300° übergeht, enthält etwa 6 Proc. an diesen Methylnaphtalinen, und zwar eher mehr von dem β- als von dem α-Product.

Dimethylnaphtalin, $C_{12}H_{12}$.

Emmert und Reingruber[3]) fanden einen Körper von dieser Zusammensetzung, vom Siedepunkt 262 bis 264°, im Steinkohlentheer. Es giebt augenscheinlich verschiedene Isomere von dieser Formel, aber bisher konnten sie noch nicht getrennt werden.

Acenaphten, $C_{12}H_{10}$.

Findet sich in dem zwischen 270 und 300°, besonders zwischen 280 und 290° übergehenden Theile des Steinkohlentheers, aus welchem es beim Erkalten auskrystallisirt; es kann durch Umkrystallisiren aus leichtem Theeröl oder Alkohol, oder durch vorsichtiges Sublimiren gereinigt werden[4]). Es schmilzt bei 95° und siedet bei 277,5°. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es lange, farblose, glänzende Nadeln, aus schwerem Theeröl scheidet es sich in harten, brüchigen Krystallen ab. Sein Geruch ähnelt dem des Naphtalins. Es ist wenig löslich in kaltem, leicht in kochendem Alkohol. Brom greift es leicht an, concentrirte Schwefelsäure löst

---

[1]) Ann. Chem. 206, 367. [2]) Berl. Ber. 1884, S. 842. [3]) Ann. Chem. Pharm. 211, 265. [4]) Berthelot, Ann. ch. phys. [4] 12, 226.

es unter Bildung einer Sulfosäure, deren Salze sämmtlich leicht löslich sind; concentrirte Salpetersäure nitrirt es. Seine Constitution ist: $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CH_2\end{array}\right.$.

Acenaphtenhydrür, $C_{12}H_{12}$,

soll nach Berthelot neben dem vorigen im Theer vorkommen; es siedet bei 260°.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.

Entdeckt von Fittig 1862[1]) und damals als „Phenyl" bezeichnet. Findet sich in der bei 220 bis 270° übergehenden Fraction des Steinkohlentheers[2]). Es schmilzt bei 70,5° und siedet bei 254°. In Alkohol und Aether ist es löslich und krystallisirt daraus in großen farblosen Blättern. Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure wirken darauf unter Bildung entsprechender Derivate. Seine rationelle Formel ist unzweifelhaft: $\begin{array}{l}C_6H_5\\ |\\ C_6H_5\end{array}$ oder [Strukturformel: zwei verbundene Sechsecke]. Es steht in naher Beziehung zum Phenanthren.

Fluoren, $C_{13}H_{10}$.

Syn. Diphenylenmethan. Von Berthelot[3]) aus dem Steinkohlentheer, von Gräbe, Fittig und Anderen synthetisch auf verschiedenen Wegen dargestellt; genauer untersucht von Barbier[4]). Es wird aus dem über 290° bis etwa 350° siedenden Antheile des Theers nach Abscheidung von Anthracen und Naphtalin durch fractionirte Destillation erhalten; der zwischen 295 und 310° siedende Antheil wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rc. gereinigt. Farblose, blätterige Krystalle mit violetter Fluorescenz, wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol, ferner in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei 113°, siedet bei 295°, verflüchtigt sich aber schon mit Wasserdämpfen. Brom und Salpetersäure geben damit Derivate. Seine rationelle Formel ist $\left.\begin{array}{l}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{array}\right\rangle CH_2$.

Es giebt eine Reihe von Isomeren dieser Formel[5]), welche wahrscheinlich zum Theil im Theer enthalten sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 361. [2]) Fittig und Büchner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, S. 22, bestätigt von K. E. Schulze (ebendas. 1885, S. 1203), welcher es wahrscheinlich macht, daß auch höhere Homologe, wie Methyldiphenyl, im Theer vorhanden sind. [3]) Compt. rend. 65, 465. [4]) Ibid. 77, 442; 79, 1151. [5]) Vergl. bes. Carnelley, Journ. Chem. Soc. Nov. 1880, p. 701; ferner Lunge und Steinkauler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1656.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Entdeckt von Dumas und Laurent 1832 und als Paranaphtalin beschrieben; genauer untersucht von Fritzsche 1857, welcher ihn zuerst im Steinkohlentheer auffand. Bestätigt wurde dies durch die große Untersuchung von Anderson (1862); derselbe stellte auch die richtige Formel des Anthracens fest. Synthetisch erhalten zuerst von Limpricht 1866[1]) aus Benzylchlorid, von Berthelot in demselben Jahre auf pyrogenetischem Wege aus einfacheren Kohlenwasserstoffen. Epochemachend ist in seiner Geschichte die Entdeckung von Gräbe und Liebermann (1868), daß es aus dem Alizarin durch Reduction mit Zinkstaub entsteht, und daß man aus ihm Alizarin synthetisch darstellen könne. Sie stellten auch die Structurformel des Anthracens fest, gaben ihm übrigens anfangs die jetzt allgemein dem Phenanthren zugeschriebene Formel. Jetzt wird ausnahmslos dem Anthracen folgende Formel gegeben:

$$\begin{matrix} H \\ C \\ | \\ C \\ H \end{matrix}$$

oder einfacher

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4,$$

d. h. zwei Benzolkerne, welche durch zwei noch einmal unter einander verbundene Kohlenstoffatome verkettet sind. Auch daß beide Bindestellen in der Orthostellung zu den Benzolkernen stehen, ist jetzt sicher erwiesen.

Anthracen bildet sich in vielen Fällen, wenn organische Substanzen großer Hitze ausgesetzt werden, nicht nur bei der trockenen Destillation von Steinkohlen, sondern auch beim Durchleiten der Dämpfe von Petroleum, Braunkohlentheer, Holztheer, Benzol, Terpentinöl 2c. durch glühende Röhren.

Seine Bildung aus anderen Kohlenwasserstoffen erhellt unter Anderem aus folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + \underset{\text{Styrol}}{C_8H_8} = C_{14}H_{10} + 4H$$

$$\underset{\text{Toluol}}{2C_7H_8} = C_{14}H_{10} + 6H$$

$$\underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8} + \underset{\text{Acetylen}}{2C_2H_2} = C_{14}H_{10} + 2H.$$

Köhler[2]) fand in einem zufälligerweise (durch eine heftige Reaction beim Ueberhitzen der höher siedenden Fractionen von roher Carbolsäure) gebildeten Producte 35 Proc. Anthracen, obwohl jenes Product aus einem „Leichtöl“ erhalten worden war und kaum irgendwelche Substanzen enthalten konnte, welche

[1]) Ann. Chem. Pharm. 139, 308. [2]) Berl. Ber. 1885, S. 859.

durch bloße Abspaltung von Wasser Anthracen geben würden. Er hält dies für eine Bestätigung von K. E. Schulze's Theorie der Bildung der Theer-Kohlenwasserstoffe aus Phenolen, und zugleich der Ansicht, daß das Theer-Anthracen größtentheils während des Destillationsprocesses selbst entsteht. Anthracen ist auch in jener fettigen Substanz, dem „Stupp", gefunden worden, welche sich bei der Destillation des Quecksilbers aus seinen Erzen bildet (G. Goldschmidt und M. v. Schmidt).

Seine Gewinnung aus den höchst-siedenden Antheilen des Steinkohlentheers, sowie die Analyse des Rohanthracens, wird im siebenten Capitel ausführlich beschrieben werden. Die Gewinnung von chemisch-reinem Anthracen (welches keine Handelswaare bildet) ist keine leichte Aufgabe, wenn nicht über Aetzkali destillirtes Rohanthracen zur Verfügung steht. Aus diesem kann man allerdings durch einmaliges Waschen mit Schwefelkohlenstoff und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Petroläther und Benzol prachtvoll weiße Blättchen mit blauer Fluorescenz erhalten. Diese aus gewöhnlichem Rohanthracen darzustellen ist jedoch sehr schwierig. Am besten sublimirt man das Anthracen bei möglichst niedriger Temperatur und wäscht mit Aether, um die anhängenden gelben Farbstoffe zu lösen; oder man kann es in Benzol lösen und durch directes Sonnenlicht bleichen, in welchem Falle es jedoch immer etwas Para-Anthracen enthält. Am sichersten erhält man chemisch reines Anthracen durch Reduction seiner Derivate mit Zinkstaub [1].

Das Anthracen erscheint im reinen Zustande in glänzendweißen Krystallblättchen (klinorhombische Prismen) mit violetter Fluorescenz. Es schmilzt bei 210° (Fritzsche, Berthelot) oder 213° (Gräbe und Liebermann). Um dieselbe Temperatur fängt es an zu sublimiren, mit scharfem, reizendem Geruche, und liefert kleine, glimmerartig glänzende Blättchen. Um 360° (jedenfalls etwas später als Phenanthren) siedet es und giebt ein gelbweißes, krystallinisches Destillat; ein nicht unerheblicher Theil zersetzt sich dabei.

Reines Anthracen ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, besser in Aether, Benzol und flüchtigen Oelen. Siedender Alkohol und besonders die leichten Steinkohlentheeröle lösen es leichter. Ueber seine Löslichkeitsverhältnisse existiren genauere Angaben von Gessert [2], wonach in der Kälte lösen:

100 Thle.	Alkohol	0,6 Thle.	Anthracen,
100 „	Benzol	0,9 „	„
100 „	Schwefelkohlenstoff	1,7 „	„

Nach Versmann [3]) lösen bei 15°:

100 Thle. Alkohol, specif. Gew.	0,800,	0,591 Thle.	Anthracen,
100 „ „ „ „	0,825,	0,574 „	„
100 „ „ „ „	0,830,	0,491 „	„
100 „ „ „ „	0,835,	0,475 „	„
100 „ „ „ „	0,840,	0,460 „	„
100 „ „ „ „	0,850,	0,423 „	„

[1]) Auerbach, Das Anthracen. 2. Aufl., S. 12. [2]) Dingl. pol. Journ. 196, 543.
[3]) Chem. News 30, 204 (sein Anthracen war vermuthlich nicht rein).

100 Thle. Aether	. . . . . .	1,175 Thle. Anthracen,
100 „ Chloroform	. . . .	1,736 „ „
100 „ Schwefelkohlenstoff	. .	1,478 „ „
100 „ Eisessig	. . . . . .	0,444 „ „
100 „ Benzol	. . . . . .	0,661 „ „
100 „ Petroleum	. . . . .	0,394 „ „

Nach G. v. Bechi (a. a. O.) lösen:

100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 0,076, beim Siedep. 0,83 Thle. Anthracen,
100 „ Toluol . . . „ 16,5° 0,92, bei 100° 12,94 „ „

Seine Lösung in Benzol dem Sonnenlicht ausgesetzt, setzt bald Krystalle von Paranthracen ab, welches den Einwirkungen der Lösungsmittel und concentrirter Säuren widersteht und bei 244° schmilzt, wobei es wieder in Anthracen übergeht. Gewöhnliche Schwefelsäure löst Anthracen bei gelindem Erwärmen mit grünlicher Farbe ohne Veränderung auf; bei stärkerer Erhitzung bilden sich Sulfosäuren. Rauchende Schwefelsäure greift es äußerst heftig an. Oxydationsmittel verwandeln es in Anthrachinon, Reductionsmittel in wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe. Salpetersäure giebt damit keinen Nitrokörper. Mit Pikrinsäure zusammen in Benzol aufgelöst giebt es rubinrothe Krystalle, welche bei 170° schmelzen, die durch Alkohol zersetzt werden. Mit Dinitroanthrachinon (Fritzsche's Reagens) giebt es glänzende rhomboidale violettrothe Tafeln; wenn es ein wenig verunreinigt ist, sind die Tafeln blau, bei mehr Verunreinigungen hört die Reaction ganz auf [1]).

Anthracendihydrür, $C_{14}H_{12}$.

Dargestellt von Gräbe und Liebermann [2]). Soll im Theer schon fertig gebildet vorkommen. Es krystallisirt in farblosen, dem Naphtalin ähnlichen Tafeln, schmilzt bei 106°, beginnt bei derselben Temperatur zu sublimiren und destillirt bei 305° ohne Zersetzung. Es verflüchtigt sich schon mit Wasser, bezw. mit Alkoholdämpfen. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher besonders bei erhöhter Temperatur hervortritt. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Im festen Zustande zeigt es keine Fluorescenz aber die Lösungen fluoresciren blau. Mit Pikrinsäure giebt es nicht, wie das Anthracen, eine Verbindung.

Anthracenhexahydrür, $C_{14}H_{16}$,

entsteht ähnlich wie das vorige. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 290°; seine äußere Form und Löslichkeitsverhältnisse sind ganz ähnlich denen des Dihydrürs. Ein Tetrahydrür, welches man früher annahm, existirt nicht.

Monomethylanthracen, $C_{15}H_{12} = C_{14}H_9.CH_3$.

Entdeckt 1874 von Weiler [3]) und seitdem vielfach untersucht: kommt im Theer nur in kleiner Menge vor [4]). Krystallisirt aus warmem Alkohol in

---

[1]) Fritzsche, Zeitschr. f. Chemie (2) 3, 289. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 187. [3]) Ebendas. 1874, 1185. [4]) Japp und Schultz, ebendas. 1877, 1049.

dünnen, sehr glänzenden, hellgelben Blättern; Schmelzpunkt 200° (Weiler, Fischer) oder 208 bis 210° (Wachendorff und Zincke); es sublimirt in grünlichen Blättchen und siedet über 360°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Salpetersäure und Schwefelsäure lösen es langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen. Pikrinsäure giebt damit eine ganz ähnliche Verbindung wie mit Anthracen. Laurent gab seinem „Paranaphtalin" dieselbe Formel ($C_{15}H_{12}$), doch da er jedenfalls keinen reinen Körper vor sich hatte, so ist darauf kein Gewicht zu legen.

Dimethylanthracen, $C_{16}H_{14} = C_{14}H_8.(CH_3)_2$,

ist von Van Dorp 1872 [1]) synthetisch erhalten, aber bis jetzt noch nicht im Steinkohlentheer direct nachgewiesen worden. Aehnlich dem vorigen, Schmelzpunkt 224 bis 225°.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$.

Dieses Isomer des Anthracens wurde gleichzeitig von Gräbe [2]) und von Fittig und Ostermeyer [3]) entdeckt. Es findet sich in der letzten Fraction der Steinkohlentheeröle als steter Begleiter des Anthracens, und macht einen bedeutenden Bestandtheil des Rohanthracens aus. Man erhält es aus dem Rohproduct durch viele fractionirte Krystallisationen mit Alkohol, in dem es leichter löslich ist, als das Anthracen; auch wird es als Nebenproduct bei der Reinigung des letzteren in den Fabriken gewonnen; am leichtesten aus rohem Anthrachinon durch Ausziehen mit Alkohol und Umkrystallisiren. Am besten entfernt man vorher die Phenole und das Acridin durch Behandlung mit Natronlauge und Schwefelsäure. Auch den niedrigeren Siedepunkt kann man zu seiner vorläufigen Trennung vom Anthracen benutzen; sein viel niedrigerer Schmelzpunkt gestattet es leicht, sich von seiner Reinheit zu überzeugen.

Phenanthren krystallisirt aus Alkohol, wenn rein, in völlig farblosen Blättchen mit sehr schwacher blauer Fluorescenz. Es schmilzt bei 99 bis 100°, siedet gegen 340° und sublimirt in Blättern, schwieriger als Anthracen. Es löst sich bei 13,5° in 48 bis 50 Thln. Alkohol; leicht in heißem Alkohol, dann in Aether, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. Mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung giebt es gelbrothe Nadeln, die bei 143 bis 145° schmelzen und in heißem Alkohol leicht ohne Zersetzung löslich sind. Salpetersäure löst es unter Bildung von Nitrophenanthren, Schwefelsäure bei 100° unter Bildung einer Sulfosäure.

Nach genaueren Bestimmungen von G. v. Bechi (l. c.) lösen

100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 2,62 Thle., bei 78° 10,08 Thle. Phenanthren,
100 „ Toluol bei 16,5° 33,02 Thle., bei 100° in allen Verhältnissen.

Die Structurformel des Phenanthrens wird jetzt allgemein $= \begin{array}{l} C_6H_4-CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_6H_4-CH \end{array}$ aufgefaßt, so daß es ein Diphenylderivat ist.

---

[1]) Ann. Chem. **169**, 207. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, 861. [3]) Ann. Chem. **146**, 361.

Pseudophenanthren, $C_{16}H_{12}$.

Schmelzpunkt 115°. Ist von Zeidler[1]) in dem in Essigäther löslichen Theile des Rohanthracens aufgefunden worden, zugleich mit

Synanthren, $C_{14}H_{10}$.

(Schmelzpunkt 189 bis 195°.) Näheres über diese beiden Körper ist noch nicht bekannt; der letztere ist vermuthlich identisch mit Methylanthracen.

Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$.

Syn. Idryl. Entdeckt im Steinkohlentheer 1877 von Fittig und Gebhardt[2]). Steht wahrscheinlich in demselben Verhältniß zum Fluoren ($C_{13}H_{10}$), wie Phenanthren ($C_{14}H_{10}$) zum Diphenyl ($C_{12}H_{10}$). Es findet sich neben Pyren in den höchst siedenden Antheilen des Theeres und läßt sich von Pyren nur durch viele Krystallisationen, am besten der Pikrinsäureverbindungen, aus Alkohol trennen. Es krystallisirt aus verdünnter alkoholischer Lösung in breiten, glänzenden, großen Tafeln, aus concentrirter Lösung in dünnen Nadeln. Schmelzpunkt 109°; darüber sublimirt es. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und siedendem Alkohol; in concentrirter Schwefelsäure beim schwächeren Erwärmen mit grünlichblauer, bei steigender Temperatur mit blauer und zuletzt mit brauner Farbe. Mit Salpetersäure giebt es ein Trinitroproduct; mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung röthlichgelbe Nadeln, welche bei 183° schmelzen und beim Kochen mit Wasser oder Uebergießen mit Ammoniak wieder zersetzt werden.

Pyren, $C_{16}H_{10}$.

Entdeckt im Steinkohlentheer von Laurent 1837; doch ist vermuthlich sein Pyren noch ein Gemenge verschiedener Körper gewesen, während Gräbe 1870[3]) diesen Körper rein dargestellt hat. Man zieht die höher als das Anthracen siedenden Destillate mit Schwefelkohlenstoff aus, verdampft das Filtrat zur Trockne, löst den Rückstand in Alkohol und bringt darin mit alkoholischer Pikrinsäurelösung einen Niederschlag hervor, den man mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch Ammoniak zersetzt. Das ausgeschiedene Pyren wird aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose Lamellen, bei 148° schmelzend, schwer sublimirend und erheblich über 360° siedend. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und heißem Alkohol. Nach G. v. Bechi (l. c.) lösen

100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 1,37, bei 78° 3,08 Thle. Pyren,
100 „ Toluol „ 18° 16,54, „ 100° sehr viel Pyren.

---

[1]) Wiener Anzeigen 1877, S. 1864; Chem. Centralbl. 1877, S. 566. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, 2141; Ann. Chem. Pharm. 191, 295 [3]) Ann. Chem. Pharm. 158, 285.

Giebt mit Salpetersäure Nitroproducte. Sein Pikrat bildet lange rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 222°, welche von siedendem Wasser nur langsam, von Alkalien sofort zersetzt werden. Gräbe sieht es für Phenylen-Naphtalin, $C_{10}H_6(C_6H_4)$, an; man kann es auch als ein Diphenylderivat ansehen, in dem die beiden Benzolkerne noch einmal durch zwei CH-Gruppen verkettet sind:

$$\begin{array}{ccc} CH - & C_6H_3 & - CH \\ \| & | & \| \\ CH - & C_6H_3 & - CH \end{array}.$$

Bamberger und Philipp (Berichte 1887, S. 365) halten es für eine Verbindung eines Naphtalinkernes mit zwei Benzolkernen.

Chrysen, $C_{18}H_{12}$.

Entdeckt von Robiquet und Colin 1817 bei der Destillation des Bernsteins, 1837 von Laurent im Steinkohlentheer; dann von vielen anderen Chemikern untersucht. Man erhält es in größeren Mengen, wenn man das Pech bis zu Koks destillirt, in Mischung mit Pyren als gelbe, zähe bis pulverige Masse. Beim Ausziehen derselben mit Schwefelkohlenstoff bleibt es zurück und wird aus heißem Eisessig oder schwerem Theeröl umkrystallisirt. Letzteres und Terpentinöl sind überhaupt seine besten Lösungsmittel, während kalter Schwefelkohlenstoff nur Spuren löst.

Nach G. v. Bechi lösen

100 Thle. absoluter Alkohol bei 16° 0,097, bei 78° 0,17 Thle. Chrysen,
100 „ Toluol „ 18° 0,24, „ 100° 5,39 „ „

Es bildet lockere, glänzend gelbe Krystallschüppchen (Rhombenoctaeder mit gerader Endfläche), deren Farbe jedoch nur auf einer hartnäckig anhaftenden Beimengung eines fremden Körpers (Chrysogen) beruht. Schmelzpunkt 250°; sublimirt ähnlich wie Anthracen; es siedet bei 436°, aber nur unter theilweiser Zersetzung. Giebt mit Pikrinsäure und Binitroanthrachenon Doppelverbindungen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen mit violetter Farbe; Salpetersäure giebt Nitroproducte. Man bemerke, daß es ein Glied in der stets um C_4H_2 wachsenden Reihe: Benzol-Naphtalin-Phenanthren-Chrysen-(Picen) ist; man kann es wahrscheinlich als

$$\begin{array}{cc} C_6H_4 & - CH \\ | & \| \\ C_{10}H_6 & - CH \end{array}$$

auffassen [1]).

Chrysogen

hat Fritzsche [2]) einen von ihm 1862 im Theer entdeckten Kohlenwasserstoff genannt, dessen orangerothe Farbe trotz seiner geringen Menge andere Körper (z. B. Chrysen) intensiv färbt. Seine Formel ist noch nicht festgestellt; er enthält über 94 Proc. C. Man isolirt ihn durch häufiges Krystallisiren aus leichtem Steinkohlentheeröl und Waschen mit Alkohol und Aether. 1 Thl. davon braucht zur Lösung 500 Thle. siedendes oder 2500 Thle. kaltes Benzol, 2000 Thle.

---

[1]) Graebe u. Bungener, Berl. Ber. 1879, S. 1078; Bamberger u. Kranzfeld, ebendaselbst 1885, S. 1931. [2]) Zeitschr. f. Chem. (2) 2, 139.

siedenden oder 10000 Thle. kalten Eisessig. Am besten erhält man ihn aus siedendem Alkohol in salmiakartig zusammengewachsenen gelben Blättern; die dünnsten Blättchen erscheinen rosa mit goldgrünem Schimmer. Schon 1/3000 davon färbt, z. B. Naphtalin, intensiv gelb; aber am Sonnenlicht werden chrysogenhaltige Lösungen rasch gebleicht unter Bildung von farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln. Es schmilzt bei 280 bis 290° unter theilweiser Zersetzung; in concentrirter Schwefelsäure ist es unverändert löslich.

Reten, $C_{18}H_{18}$.

Entdeckt 1837 von Fikentscher und Trommsdorff, im Theer von Krauß[1]), studirt besonders von Fritzsche[2]). Glänzende, salbenartige Schuppen, ohne Geruch und Geschmack, schmilzt bei 98 bis 99°, wird bei 90 bis 95° wieder fest, siedet bei 350° ohne Veränderung, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur ein wenig und im Wasserbade stark. Sinkt in kaltem Wasser unter, aber schwimmt auf heißem. Unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol, in Aether und fetten oder flüchtigen Oelen. In der Rothgluth giebt es viel Anthracen.

Succisteren.

Kaum als bestimmtes chemisches Individuum, sondern als eine Mischung aufzufassen. Nach Pelletier und Walter soll es geruch- und geschmacklos sein, bei 160 bis 162° schmelzen und über 300° destilliren, und in Alkohol und Aether sehr wenig löslich sein. Die Analyse ergab 95,5 Proc. C und 5 bis 6 Proc. H.

Picen (Parachrysen), $C_{22}H_{14}$.

Von Burg[3]) im Braunkohlentheer aufgefunden, aber sehr wahrscheinlich auch im schwersten Steinkohlentheeröl, und zwar identisch mit Rasenack's Parachrysen[4]). Dem Chrysen sehr ähnlich, aber noch schwerer löslich, nämlich nur in geringer Menge in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform, am besten noch in den zwischen 150 bis 170° siedenden Steinkohlentheerölen. Schmilzt höher als irgend ein anderer Kohlenwasserstoff, nämlich 337 bis 339° C. uncorrigirt, 345° corrigirt. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Ganz derselbe Körper wurde von Gräbe und Walter[5]) in einem Product aufgefunden, welches durch trockene Destillation des Rückstandes von der Rectification californischen Petroleums erhalten wird. Sie fanden dafür die Formel $C_{22}H_{14}$, wonach es ein Glied der S. 118 erwähnten, früher mit dem Chrysen abschließenden Reihe ist. Den Schmelzpunkt fanden sie 330 bis 335°, den Siedepunkt (mit Crafft's Luftthermometer bestimmt) 518 bis 520°. Auch der Siedepunkt überschreitet also den höchsten bisher bekannten von Kohlenwasserstoffen mit feststehender Formel.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 106, 391. [2]) Journ. prakt. Chem. 75, 281. [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1834. [4]) Ebendas. 1873, S. 1401; Wagner's Jahresber. 1873, S. 813. [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 175.

Benzerythren, $C_{24}H_{18}$.

Entdeckt von Berthelot[1]), in reinem Zustande von Schultz[2]) dargestellt und als Triphenylbenzol bezeichnet. Schmilzt bei 307 bis 308°; kleine, weiße, glänzende, stark elektrische Blättchen. Schwer löslich in Alkohol oder selbst kochendem Eisessig, besser in heißem Benzol; in Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Bitumen.

Schlecht charakterisirte Kohlenwasserstoffe von höchst schwerer Schmelzbarkeit, welche man als Bestandtheile des Theerpechs annimmt. Carnelley[3]) unterscheidet zwei Bitumene, eines zwischen 427 bis 439° siedend, welches in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Aether mäßig löslich ist, und eines über 439° übergehend, kaum löslich in Benzol, aber leichter in Schwefelkohlenstoff. Letzteres erweichte bei 190°, begann bei 220° zu schmelzen, war aber erst bei 320° völlig geschmolzen. Beides waren schwarze Massen von muscheligem Bruch. Daß die von Carnelley gewonnenen Producte schon einheitliche Verbindungen gewesen seien, nimmt er augenscheinlich selbst nicht an.

Sauerstoffhaltige Körper.

Wasser, H_2O.

Holzgeist (Methylalkohol), CH_4O.

Siedepunkt 63°; specif. Gew. bei 0° 0,818, bei 20° 0,798. Kommt im Holztheer, namentlich im Holzessig vor; im Steinkohlentheer ist er nicht sicher nachgewiesen.

Weingeist (Aethylalkohol), C_2H_6O.

Siedepunkt 78,5°; specif. Gew. 0,8095 bei 0° oder 0,7939 bei $15\frac{1}{2}$°. Soll nach Witt[4]) 2 Proc. des Rohbenzols ausmachen; auch Vincent und Delachanal[5]) fanden in solchem Aethylalkohol vor. Krämer[6]) bezweifelt dieses Vorkommen; möglicherweise ist die Schwierigkeit dadurch zu lösen, daß unter „Rohbenzol" das mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelte Destillat zu verstehen ist, in welchem sich aus dem im Theer jedenfalls stets aufgelösten Aethylen zuerst Aethylschwefelsäure und dann bei der Behandlung mit Natronlauge Alkohol bilden konnte[7]). Uebrigens kommt augenscheinlich Weingeist, wenn überhaupt, nur ganz ausnahmsweise in Benzolen, seien es rohe oder gereinigte, vor; sonst müßte man doch viel häufiger darauf gestoßen sein. Auch K. E. Schulze (s. u.) konnte keine Alkohole auffinden.

---

[1]) Ann. chim. phys. (4) 9, 458. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1878, S. 96. [3]) Chem. Soc. Journ. p. 714. [4]) Chem. Centralbl. 1878, S. 415. [5]) Compt. rend. 86, 340. [6]) Chem. Ind. 1878, S. 126. [7]) Auch Watson Smith erklärt das Vorkommen von Alkohol in Benzol auf diese Weise. Er selbst konnte in Londoner Benzol durchaus keinen Alkohol nachweisen.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Siedepunkt 119°. Specif. Gew. bei 15° 1,057. So wichtig ihr Vor- ...en unter den trockenen Destillationsproducten des Holzes ist, so beschränkt ... geradezu unsicher ist es im Steinkohlentheer. Vincent und Delachanal (a. O.) fanden sie bei der Destillation des Rohbenzols mit Alkalien als Zer- ...ngsproduct von Cyanmethyl vor.

Aceton, $C_3H_6O(CH_3-CO-CH_3)$.

Siedepunkt 56°; specif. Gew. bei 18° 0,7921; löslich in Wasser, Alkohol, ...her ꝛc. in allen Verhältnissen; sehr brennbar.

Methyl-Aethylketon, C_4H_8O.

Ist zusammen mit dem vorigen von K. E. Schulze (Berichte 1887, S. 411) mit Schwefelsäure behandeltem Benzolvorlauf gefunden worden. Er glaubt, ... diese Körper erst durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Methyl- bezw. ...hylacetylen entstanden seien.

Benzoesäure, $C_7H_6O_2$.

Schmelzpunkt 121,4°; Siedepunkt 249,2°; von K. E. Schulze[1]) in den ...kständen von der Phenolfabrikation gefunden.

Phenol (Carbolsäure), C_6H_6O.

Syn. Phenylsäure, Phenylalkohol (Acide phénique). Entdeckt 1834 von ...unge[2]), genauer untersucht zuerst von Laurent, dann von vielen anderen ...emikern. Es wurde lange Zeit mit Reichenbach's „Kreosot" verwechselt, ... aus Buchenholztheer dargestellt war, obwohl Runge und Laurent selbst ...gegen protestirten, da Reichenbach, Gmelin u. A. jene Verwechselung ...ünstigten. Daher wurde „Kreosot" factisch synonym mit „Carbolsäure" (Acide ...énique) gebraucht, bis alle Zweifel in dieser Beziehung durch Gorup-Besanez ...geklärt wurden[3]). Es findet sich gerade im Steinkohlentheer viel reichlicher ... in allen anderen Theersorten. Im reinen Zustande bildet es lange, weiße ...ystallnadeln, welche bei 42,2° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen ...d bei 182° ohne Zersetzung sieden. Das gewöhnliche „reine" Phenol, welches ...ch Spuren von Kresol oder Wasser enthält, hat einen niedrigeren Schmelzpunkt, ...wöhnlich 35,5°, und siedet erst bei 188°. Das von Adrieenz[4]) untersuchte ...d als besonders rein bezeichnete Phenol, welches bei 37,8° flüssig wurde, bei ...1,3° wieder erstarrte und bei 183,3 bis 184,1° siedete, ist demnach noch nicht ...solut rein gewesen. Das ganz reine (bei 42° schmelzende) Phenol ist weniger

[1]) Berl. Ber. 1885, S. 615. [2]) Poggend. Ann. 21, 69; 32, 308. [3]) Die Ge...chichte des Kreosots ist von Schorlemmer ausführlich berichtet worden (Journ. ...oc. Chem. Ind. 1885, p. 152). [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873, S. 443.

zerfließlich, als das bei 35° schmelzende, welches fast immer etwas Kresol enthält. An feuchter Luft absorbirt das Phenol jedenfalls Wasser, wobei sich sein Schmelzpunkt erniedrigt, indem sich ein Hydrat von der Formel C_6H_6O, H_2O, mit 16,07 Proc. Wasser, bildet, welches bei 17,2° schmilzt[1]). Dieses Hydrat ist wohl jedenfalls dasselbe, welches Calvert[2]) krystallisirt erhielt, indem er 4 Thle. Phenol mit 1 Thl. Wasser einer Temperatur von 4° aussetzte, dem er aber den Schmelzpunkt 16° und die Formel $2(C_6H_6O)$, H_2O giebt. Es fängt bei 100° an, Wasser zu verlieren, und kommt so allmälig auf den Siedepunkt des wasserfreien Phenols.

In sehr feuchter Luft absorbirt dieses Hydrat noch mehr Wasser und bleibt flüssig. Wenn man zu Phenol so lange Wasser zusetzt, als es sich damit mischt, so enthält die resultirende Flüssigkeit etwa 27 Proc. Wasser, was fast genau einem Hydrate, C_6H_6O, $2H_2O$, entspricht, das 27,7 Proc. H_2O erfordert. Doch giebt diese Flüssigkeit schon beim Schütteln mit 4 Vol. Benzol das Phenol vollständig an dieses ab, mit Ausscheidung des Wassers (Allen).

Das specifische Gewicht des Phenols bei 18° ist 1,065. Seine Ausdehnung ist nach H. Kopp für die Temperatur t bei 760 mm Druck:

$$V_t = 1 + 0{,}0006744\,t + 0{,}000001721\,t^2 - 0{,}0000000000504 08\,t^3.$$

Adriecenz (a. a. O.) giebt folgende Tabelle über das Volum des Phenols:

Temperatur	Specif. Gew.	Volum
40°	1,05433	1,01504
50°	1,04663	1,02259
60°	1,03804	1,03036
70°	1,02890	1,04028
80°	1,01950	1,04984
90°	1,01015	1,05951
100°	1,00116	1,06899

Trotz seiner Zerfließlichkeit ist das Phenol nicht sehr leicht löslich in Wasser, während es in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, Glycerin ꝛc. in allen Verhältnissen löslich ist. Man giebt gewöhnlich an, daß 1 Thl. Phenol sich in 20 Thln. Wasser löse; manche Angaben enthalten sogar eine bedeutend höhere Ziffer für das Wasser. Alexeieff giebt folgende Daten: 100 Thle. Wasser von 11° lösen 4,83, von 35° 5,36, von 58° 7,33, von 77° 11,83 Thle. Phenol; bei 84° mischen sich beide Flüssigkeiten in allen Verhältnissen. Umgekehrt lösen 100 Thle. Phenol bei 9° 23,3, bei 32° 26,75, bei 53° 31,99, bei 71° 40,72 Thle. Wasser. Aber nach Allen (a. a. O.) löst sich die flüssige wässerige Carbolsäure in ihrem 11,1fachen Volum kaltem Wasser, entsprechend einer Löslichkeit von 1 Gewthl. reinem Phenol in 10,7 Thln. Wasser, oder einem Gehalt der gesättigten Lösung von 8,56 Proc. Andere Beobachter haben gefunden, daß ein etwas wasserhaltiges Phenol in überschüssigem Wasser leichter löslich ist als wasserfreies Phenol, was vielleicht den Unterschied zwischen Allen's Beobachtungen und denen anderer Forscher erklärt. Nach Hamberg[3]) löst sich reinste Carbolsäure (Schmelzpunkt

[1]) Allen, The Analyst 3. 319. [2]) Journ. Chem. Soc. 1865, p. 66. [3]) Berl. Ber. 1871, S. 751.

40 bis 41°, Erstarrungspunkt 39°, Siedepunkt 180 bis 180,5°) bei 16 bis 17° in 15 Thln. Wasser, bei 40° in 2 Vol. Ammoniak von 0,96 specif. Gew. zu einer klaren Flüssigkeit, die jedoch bei 17 bis 18° milchig wird. Die sonstigen Angaben über schwierigere Löslichkeit der Carbolsäure erklären sich daraus, daß eine Beimischung von Kresylsäure die Löslichkeit herabdrückt. Die wässerige Lösung röthet Lackmus nicht. Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform entziehen das Phenol seiner wässerigen Lösung. Kalte Petroleumessenz (Ligroin) löst es nur wenig (s. u.).

Der Geruch der Carbolsäure gleicht fast ganz dem des Holztheer-Kreosots, ist also intensiv rauchartig, übrigens bei sehr reinem Phenol (ebenso wie der Geschmack) schwächer als bei unreinem, so daß man ihn durch wenige Tropfen Geraniumöl maskiren kann, welches zugleich die Säure stets flüssig erhält. Ihr Geschmack ist beißend und zugleich süß; sie greift die Epidermis heftig ätzend an, indem sie dieselbe weiß färbt und sie verhärtet und einschrumpfen macht. Ihre Handhabung muß daher mit Vorsicht geschehen; Einreiben mit fettem Oel mindert den Schmerz und die bösen Folgen einer äußerlichen Aetzung mit Carbolsäure. Innerlich wirkt sie natürlich giftig und zwar einmal durch ihre ätzende Wirkung auf die Schleimhäute, zweitens durch ihre Eigenschaft, das Eiweiß zu coaguliren; sie scheint auf das System durch Paralyse der Nervencentren zu wirken. Nach Allen ist die Wirkung selbst einer momentanen Berührung von starker Säure mit einer größeren Oberfläche der unteren Körpertheile meist tödtlich, aber auf die Arme wirkt sie verhältnißmäßig wenig ein.

Die giftigen und coagulirenden Eigenschaften des Benzols äußern sich namentlich auch darin, daß es die Entwickelung niederer Organismen verhindert; hierdurch ist es eines der wichtigsten Mittel zur Verhinderung der Gährung und Fäulniß, zur Desinfection, zur Lister'schen Wundbehandlung &c. geworden, und verdankt seine technische Verwendung (abgesehen von seiner Verarbeitung zu Pikrinsäure und anderen Farbstoffen, zu Salicylsäure &c.) nur dieser Eigenschaft.

Lösungen von Phenol in Oelen besitzen nicht dieselbe Desinfectionskraft wie solche in Wasser[1]).

Nicht völlig reines Phenol röthet sich mehr oder weniger schnell, namentlich unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes; die Ursache hiervon ist nicht ganz sicher; vielleicht ist es die Bildung von Rosolsäure durch den Einfluß von Spuren von Mineralsäuren bei Gegenwart von Homologen und von Sauerstoff. Diese Röthung wird häufig Spuren von Kupfer[2]) oder von anderen Metallen[3]) zugeschrieben, welche mit Phenol Verbindungen von rother Farbe bilden sollen. Rosolsäure wird auch von Anderen als Ursache der rothen Farbe, z. B. von Yom[4]), angenommen; andere Oxydationsproducte von Ebell[5]). Wir kommen im Cap. 9 auf diesen Punkt zurück.

Charakteristische Reactionen sind folgende: Ein Tropfen einer verdünnten Lösung von Phenol zu einer Lösung von 1 Thl. Molybdänsäure in 10 Thln.

[1]) Koch, Wolffhügel u. Knorre, Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 244. [2]) z. B. Sicha, ibid. 1882, p. 397. [3]) Kremel, Chem.-Zeitg., Rep. 1886, S. 14; Meyke, Wagner's Jahresb. 1883, S. 513. [4]) Pharm. Journ. Transact. 1881, S. 1051. [5]) Repert. analyt. Chemie 1881, S. 17.

concentrirter Schwefelsäure giebt eine gelbbraune Färbung, welche bald in Violett übergeht. Erwärmen bis 50°, aber nicht darüber, ist dienlich. (Da diese Reaction auf Reduction der Molybdänsäure beruht, so werden sehr viele Körper störend darauf einwirken.) — Durch Eisenchlorid (Ueberschuß zu vermeiden!) kann man 1 Thl. Phenol in 3000 Thln. Wasser[1]) durch violette Färbung nachweisen; Neutralsalze sind aber oft störend. — 20 ccm einer Lösung von 1 Thl. Phenol in 5000 Wasser, gelinde erwärmt mit Ammoniak und Eau de Javel (nicht im Ueberschuß), giebt eine bleibende dunkelblaue Färbung, welche durch Säuren roth wird[2]). — Verdünnte Lösungen von Phenol geben, wie Landolt 1871 nachwies, mit Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag von Tribromphenol, $C_6H_3Br_3O$; selbst eine nur $^1/_{60000}$ Thl. Phenol enthaltende Lösung noch nach 24 Stunden.

Eine sehr schöne Reaction auf alle Phenole ist die von Liebermann[3]) angegebene: Zu einer salpetrige Säure enthaltenden Schwefelsäure gesetzt, giebt es eine braune, dann grüne, zuletzt königsblaue Mischung, welche eine prachtvoll blaue Lösung in Alkalien giebt.

Eine Zusammenstellung vieler Reactionen auf Phenole, namentlich auch im Gegensatz zu Holzkreosot, giebt Waller[4]).

Nach einer Untersuchung von Ed. Schaer[5]) sind Folgendes die Grenzen der Empfindlichkeit der wichtigsten Phenolreactionen (in wässerigen Lösungen des Phenols oder Destillaten aus phenolhaltigen Flüssigkeiten).

1. Tribromphenol-Reaction (qualitativ). Die deutliche Fällung resp. Niederschlagsbildung bei Zusatz frischen Bromwassers tritt noch ein bei Verdünnung von 1:40000 bis 50000. Ueber diese Grenze hinaus ist noch deutliche Trübung wahrnehmbar bis zu Verdünnungen von 1:80000. In den letzten Fällen nimmt die Trübung beim Stehen langsam die Form minimer krystallinischer Sedimente an (unter allmäliger Klärung der Flüssigkeit).
2. Mercuronitrat-Reaction. Bei Erwärmung von Phenollösungen mit circa $^1/_2$ bis $^1/_3$ Vol. einer mäßig concentrirten (10- bis 15 proc.) Lösung von Mercuronitrat reiner Beschaffenheit erscheint nach kurz dauernder Erhitzung auf den Kochpunkt eine rosarothe, stark verdünntem Blute ähnliche Färbung, die 1 bis 2 Stunden nachher am stärksten auftritt. Die Reaction ist sehr empfindlich, besitzt annähernd die Empfindlichkeit von Nr. 1 und hält längere Zeit an.
3. Die Ammon-Chlor- oder Ammon-Brom-Reaction. Mehr oder weniger intensiv indigblaue Färbung, wenn die Phenollösung zuerst mit wenig caustischem Ammoniak und daraufhin mit etwas frischem gesättigten Chlorwasser oder (besser und sicherer) mit Bromwasser versetzt wird. — Diese Reaction geht bis auf die Verdünnung von 1:10000 und zeichnet sich durch außerordentliche Stabilität (beim Stehen an der offenen Luft) aus, d. h. sie bleibt viele Tage und Wochen unverändert.

---

[1]) Nach Salkowski schon nicht mehr in 2000 Thln., nach Schaer (s. u.) in noch weniger. [2]) Besondere Vorsichtsmaßregeln von Salkowski, Zeitschr. f. anal. Chem. 1872, S. 94. [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 248. [4]) Chem. News 43, 150. [5]) Arch. d. Pharm. April 1881.

4. Ferrisalz-Reaction. Die bei Zusatz verdünnter Eisenchloridlösung zu phenolhaltigem Wasser eintretende blauviolette Färbung stellt die wenigst empfindliche Reaction dar und geht nicht mit Schärfe über Verdünnungen von 1:1000 bis 1:1500 hinaus; außerdem bei manchen anderen Körpern auftretend und somit nur als Controlreaction verwendbar.

Die quantitative Bestimmung des Phenols wird im neunten Capitel chrieben werden.

Das Phenol ist der Typus einer ganzen Reihe von Körpern, welche ge- ssermaßen zwischen den Alkoholen und Säuren mitten inne stehen. Der ältere d in der Technik noch meist gebräuchliche Name „Carbolsäure“ wird deshalb wissenschaftlichen Schriften kaum mehr gebraucht. Die Phenole bilden eine asse für sich, nämlich die Abkömmlinge aromatischer Verbindungen, in denen asserstoffatome des Benzolkerns durch die Hydroxylgruppe, OH, ersetzt sind. ı dieser läßt sich der Wasserstoff leicht durch Metalle oder Alkoholradicale er- zen, ohne daß jedoch im Uebrigen die charakteristischen Merkmale einer Säure rhanden wären.

Phenol löst sich daher viel leichter selbst in verdünnten Lösungen von Alka- n, als in Wasser, unter Bildung von leicht löslichen und krystallisirbaren Ver- ndungen, z. B. mit Kali, Natron, Ammoniak, welche man als „carbolsaures atron“ oder als Phenolnatrium, $C_6H_5.ONa$, rc. bezeichnet. Sehr beständig id diese Verbindungen nicht; sie werden zwar nicht durch Verdünnen mit Wasser rsetzt, wohl aber beim Erhitzen im trockenen Zustande, wobei das Phenol zum Theil ieder frei wird. Auch Aether und Alkohol lösen diese Verbindungen. Man kann her die Phenole durch Behandlung der Theeröle mit wässerigen Alkalien von den differenten Oelen trennen; doch sind sie darin nicht gleich leicht löslich.

Auch concentrirte Schwefelsäure löst das Phenol unter Bildung von Sulfo- uren, und entfernt es so aus Theerölen, welche aber leicht ein wenig von der ulfosäure zurückhalten. Salpetersäure giebt Nitroproducte, von denen eines hnische Wichtigkeit besitzt, nämlich die Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Bei egenwart von Körpern, welche Methankohlenstoff liefern können, zugleich mit ien Mineralsäuren und Sauerstoff, entsteht Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$. Hierauf ruht die technische Darstellung des Corallins aus Phenol, Oxalsäure und chwefelsäure, vielleicht aber auch die Rothfärbung des unreinen Phenols, wobei s Kresol, $C_6H_4.CH_3.OH$, den Methankohlenstoff durch seine Methylgruppe fert.

Kresole, $C_7H_8O = C_6H_4(CH_3)(OH)$.

Syn. Oxytoluol, Kresylsäure. Es giebt drei Isomere dieser Formel; der teinkohlentheer scheint ein Gemenge derselben zu enthalten. Im reinen Zu- ınde sind die drei Isomere nur synthetisch darzustellen. Das Orthokresol ,2) schmilzt bei 31° und siedet bei 185 bis 186°.

Das Parakresol (1,4) bildet farblose Prismen, die bei 36° schmelzen und i 198° sieden. Es riecht phenolartig und ist in Wasser schwer löslich. Seine isserige Lösung wird, ebenso wie diejenige des Metakresols, durch Eisenchlorid ıu gefärbt.

Das Metakresol (1,3) siedet bei 195 bis 200°; es wird meist als eine dicke Flüssigkeit erhalten, die selbst bei — 80° nicht erstarrt; aber Staedel[1]) hat gezeigt, daß man es im festen Zustande erhalten kann, wenn man es auf — 18° abkühlt und die Krystallisation durch Einwerfen eines Kryställchens von Phenol einleitet. Es schmilzt dann bei + 3 bis 4°.

Die käufliche Kresylsäure ist ein Gemisch aller drei Isomere. Nach K. E. Schulze (Berichte 1887, S. 410) enthält sie etwa 40 Proc. Metakresol, 35 Proc. Orthokresol und 25 Proc. Parakresol. Sie ist eine farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,044, ist noch bei — 18° flüssig, viel weniger löslich in Wasser und Alkalien als Carbolsäure und hat einen höheren Siedepunkt, etwa 185 bis 203°. Mit Eisenchlorid giebt sie dieselbe Reaction wie Carbolsäure; gegen starke Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich auch ähnlich, wird aber heftiger angegriffen. Mit Brom giebt sie eine ähnliche Verbindung wie Phenol, nämlich $C_6HBr_3(CH_3)(OH)$, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Ihre antiseptischen Eigenschaften sind noch stärker als diejenigen der Carbolsäure.

Allen hat folgende Tabelle über den Unterschied zwischen Carbolsäure (Calvert's Nr. 1) und Kresylsäure (aus Calvert's Nr. 5 durch Fractioniren erhalten) aufgestellt:

	Carbolsäure	Kresylsäure
Schmelzpunkt	Bei gewöhnlicher Temperatur fest; durch Wasserzusatz verflüssigt; sowohl die reine als die hydratische Säure durch Kältemischung erstarrend.	Flüssig; weder die reine noch die hydratische Säure durch Kältemischungen erstarrend.
Siedepunkt	182°.	198 bis 203°.
Löslichkeit der hydratischen Säure in kaltem Wasser	1 Vol. auf 11 Vol. Wasser	1 Vol. auf 29 Vol. Wasser.
Löslichkeit in Ammoniakflüssigkeit von 0,880 specif. Gew.	Leicht und vollkommen löslich in gleichem Volum; Lösung nicht getrübt durch Zusatz von weniger als 1½ Vol. Wasser. NB. Ein Theil Carbolsäure + 3 Kresylsäure lösen sich im gleichen Volum Ammoniakflüssigkeit, werden aber durch wenige Tropfen Wasser wieder ausgeschieden.	Fast unlöslich; verlangt fast 16 Volumina und bildet dann krystallinische Schuppen.
Reaction mit einer Lösung von 6 Thln. NaOH in 94 Thln. Wasser	Vollständig löslich in gleichem Volum; Zusatz von mehr Natronlauge, bis zu 6 Vol., verursacht keine Aenderung.	Unlöslich in kleinen Mengen. Bei großem Ueberschuß verschwindet sie und es bilden sich krystallinische Schuppen.

[1]) Berl. Ber. 1885, S. 8443.

	Carbolsäure	Kresylsäure
Reaction mit einer Lösung von 9 Thln. NaOH in 91 Thln. Wasser	Leicht und vollständig löslich. Bei Zusatz von 7 Vol. Wasser bleibt die Flüssigkeit klar, wird aber durch 8 Vol. Wasser niedergeschlagen. Löslich in 2 Vol. der Natronlauge, und nicht niedergeschlagen durch einen geringeren Ueberschuß als 5 bis 6 Vol.	Löslich in gleichem Volum, aber durch wenige Tropfen Wasser niedergeschlagen. Wenn man ein gleiches Volum Wasser zusetzt, trennt sich das ursprüngliche Volum ab. Die Lösung in Natronlauge wird wieder niedergeschlagen, wenn man $3^1/_2$ Vol. Natronlauge zusetzt.
Reaction mit Petroleum-Essenz (Ligroin)	Absolute Säure mischt sich in jedem Verhältniß mit heißem Ligroin, aber nur mit $^1/_3$ Vol. kaltem Ligroin, durch Ueberschuß wieder niedergeschlagen. Mit 3 Vol. Ligroin Volumen unverändert; die oberste Schicht enthält Carbolsäure, welche bei plötzlicher Abkühlung in einer Kältemischung herauskrystallisirt.	Absolute Säure mischbar mit Ligroin in allen Verhältnissen. Keine Abscheidung von Krystallen oder Flüssigkeit bewirkt durch plötzliche Abkühlung in 3 Vol. Ligroin.
Verhalten zu Glycerin von 1,258 specif. Gew.	Mischbar in allen Verhältnissen. 1 Vol. Carbolsäure und 1 Vol. Glycerin wird durch 3 Vol. Wasser nicht niedergeschlagen; bei Gegenwart von 25 Proc. Kresol sind jedoch 2 Vol. Wasser ein Maximum.	Mischbar in allen Verhältnissen. 1 Vol. Kresol, gemischt mit 1 Vol. Glycerin, wird durch 1 Vol. Wasser vollkommen niedergeschlagen

Hiernach ist die Kresylsäure schwerer löslich als Carbolsäure in Wasser, Ammoniak, Glycerin und Natronlauge, aber leichter löslich in Ligroin. Hierdurch kann man die Gegenwart erheblicher Mengen von Kresylsäure in Carbolsäure entdecken, aber an eine Benutzung dieser Reactionen zur quantitativen Bestimmung dieser Körper ist nicht zu denken. Eine approximative Bestimmung dieser Art wird später gegeben werden.

Lunge und Zschokke[1]) haben Versuche über den Schmelzpunkt der Gemische von reinem Phenol und reinem Parakresol in bestimmten Verhältnissen angestellt; das Resultat ihrer Beobachtungen ist auf folgender Tabelle verzeichnet, welche jedoch keine directe analytische Anwendung finden kann, da das käufliche Kresol auch andere Isomere enthält.

---

[1]) Chem. Ind. 1885, S. 6.

Phenol Proc.	Parakresol Proc.	Schmelzpunkt	Phenol Proc.	Parakresol Proc.	Schmelzpunkt
100	0	+ 40,5°	50	50	— 2,5°
95	5	27,8	45	55	— 0,9
90	10	23,9	40	60	+ 1,2
85	15	20,3	35	65	3,5
80	20	16,7	30	70	6,7
75	25	12,6	25	75	12,4
70	30	8,6	20	80	16,2
65	35	4,7	15	85	20,8
60	40	0,75	10	90	25,9
55	45	— 2,5	5	95	28,5
			0	100	32,5

Xylenole (Xenole), $C_8H_{10}O = C_6H_3(CH_3)_2(OH)$.

Der Theorie nach kann es sechs geben, von denen bis jetzt vier bekannt sind. Im Steinkohlentheer kommen vermuthlich mehrere derselben vor; auch das sogenannte Phlorol aus Buchenholztheer (Siedepunkt 220°) ist wohl ein Gemisch von solchen [1]).

Die synthetisch erhaltenen reinen Körper sind:

Orthoxenol (1, 2, 4) = $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$. Schmilzt bei 61° und siedet bei 225°. Krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, aus 8- bis 10proc. Alkohol in orthorhombischen Octaedern, giebt ein lösliches Natronsalz in dünnen Nadeln.

Metaxenol I. (1, 2, 3) = $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{O}H)(\overset{3}{C}H_3)$. Lange Nadeln oder Platten; schmilzt bei 74,5° und siedet bei 211 bis 212° (Jacobsen) oder bei 73° resp. 216° (Fittig und Hoogewerf).

Metaxenol II. (1, 3, 4) = $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,0362 specif. Gew. bei 0°; wird in der Kälte nicht leicht fest, außer wenn man es mit einem Krystall derselben Substanz berührt [2]); die Krystalle schmelzen bei 26° [3]). Es siedet bei 211,5°, ist schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün, die wässerige blau gefärbt, während die anderen Xylenole mit Eisenchlorid keine Reaction geben.

---

[1]) Vgl. Marasse, Ann. Chem. Pharm. 152, 75. [2]) Staedel u. Hoelz, Berl. Ber. 1885, S. 2921. [3]) Jacobsen (ebendas. S. 3464).

Paraxenol (1, 3, 4) = $C_6\overset{1}{H_3}(\overset{3}{CH_3})(\overset{4}{OH})(CH_3)$. Farblose Krystalle, Metaxenol I. sehr ähnlich; Schmelzpunkt 74,5 bis 75°, Siedepunkt 211,5 213,5°, specif. Gew. bei 18° 0,9709. Löslichkeit wie das obige.

Nach K. E. Schulze (vergl. S. 126) bildet das 1, 3, 5-Metaxenol den Hauptbestandtheil der im Theer vorkommenden Xylenole; vom 1, 2, 4-Xenol ist weniger vorhanden. Letzteres ist von Watson Smith im Hohofentheer aufgefunden worden (Journ. Chem. Soc. Jan. 1886).

Man kennt noch höhere Phenole der Formeln $C_9H_{11}.OH$ (Mesitylol, Siedepunkt 220°, und Pseudocumenol, Siedepunkt 240°) und $C_{10}H_{13}.OH$ (Thymol, Siedepunkt 230°, und Carvacrol, Siedepunkt 233 bis 235°), deren Vorhandensein im Steinkohlentheer aber nicht nachgewiesen ist.

Auch die zweiwerthigen Phenole (Oxyphenole) sind im Steinkohlentheer nicht nachgewiesen, während sie im Holztheer mit ihren Aethern eine Hauptrolle spielen, namentlich das Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, und Homobrenzcatechin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, sowie der Methylester des ersteren (das Guajacol) und des letzteren (das Kreosol).

Naphtole, $C_{10}H_7.OH$.

Beide isomere Naphtole sind in den „grünen Oelen" von der Anthracendestillation von K. E. Schulze[1]) aufgefunden worden.

α-Naphtol bildet glänzende Nadeln des monoklinen Systems, riecht ähnlich dem Phenol und hat einen brennenden Geschmack. Specif. Gew. 1,224; schmilzt bei 94 bis 96°, siedet bei 278 bis 280°. Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Benzol etc.; flüchtig mit Wasserdämpfen. Eine Lösung von Chlorkalk giebt mit einer wässerigen Lösung von α-Naphtol eine dunkelviolette Färbung unter Ausscheidung von violetten Flocken; Eisenchlorid giebt weiße Trübung, welche bald in Violett übergeht.

β-Naphtol bildet monokline Schuppen, fast geruchlos, von brennendem Geschmack. Specif. Gew. 1,217; schmilzt bei 122 bis 123°, siedet bei 294°, sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Lösungsverhältnisse ähnlich denen des vorigen. Chlorkalk giebt nur eine schwach gelbe Färbung und Eisenchlorid erst eine grüne Färbung, dann eine Abscheidung von weiß bleibenden Flocken.

Anthrol und Phenanthrol, $C_{14}H_{10}O$,

sind von Nölting[2]) nachgewiesen, wenn auch nicht im reinen Zustande abgeschieden worden, in den das Anthracen begleitenden Oelen, durch Behandlung des über 300° siedenden Antheils mit Natronlauge.

[1]) Ann. Chem. 227, 143. [2]) Berl. Ber. 1884, S. 386.

Rosolsäure, $C_{19}H_{14}O_3$.

Syn. Aurin. Wurde 1834 von Runge im Theer entdeckt[1]) und später fast gleichzeitig (1859) von Persoz[2]) und von Kolbe und Schmitt[3]) synthetisch (im sehr stark verunreinigten Zustande) aus Phenol durch Behandlung mit Oxalsäure und Schwefelsäure dargestellt. Sie ist seitdem Gegenstand der Untersuchungen von Seiten einer Menge hervorragender Chemiker gewesen; ihre Constitution und selbst ihre genaue Formel wurden aber erst 1878 endgültig festgestellt, zu gleicher Zeit von E. und O. Fischer und von Gräbe und Caro. Man giebt jetzt allgemein der aus Phenol bereiteten Rosolsäure, welche wohl dieselbe wie die im Theer vorkommende ist[4]), die Formel $C_{19}H_{14}O_3$, oder aufgelöst:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - \quad\;\, - C_6H_4OH \\ \quad\;\; \llcorner O - C - C_6H_4OH \end{array}'$$

d. h. ein Derivat des Triphenylmethans, in welchem drei Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt und aus dem zugleich ein Molecül Wasser ausgetreten ist. Sie entsteht daher, wenn drei Phenolreste sich an ein Kohlenstoffatom der fetten Serie (Methankohlenstoff) anlagern können, und bildet in der That ein inneres Anhydrid des Trioxytriphenylmethancarbinols. Man nimmt jetzt wohl meist an, daß ihre Bildung aus Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure darauf beruht, daß die Schwefelsäure aus der Oxalsäure Kohlensäure frei macht, welche im status nascendi ihren Sauerstoff zur Oxydation von 4 H der Phenole abgiebt und durch den Kohlenstoff die Reste verkettet:

$$3C_6H_6O + CO_2 = C_{19}H_{14}O_3 + 2H_2O.$$

Doch führen Nencki (Ber. 1882, S. 1578) und Watson Smith und Staub (Journ. Chem. Soc. 1884, p. 301) die Bildung der Rosolsäure auf die Wirkung von Ameisensäure zurück, welche durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Oxalsäure entsteht.

(Die bei der Bildung des Corallins, d. i. des rohen Reactionsproductes, vor sich gehenden Nebenreactionen sollen hier unberührt bleiben.)

Es ist schon oben (S. 123) darauf hingewiesen worden, daß die Bedingungen für die Bildung von Rosolsäure gegeben sind, wenn außer Phenol selbst noch dessen höhere Homologe, die ja den Methylrest CH_3 enthalten, zugegen sind und Mineralsäuren darauf wirken können, welche Wasser abspalten, wobei jedoch eine Oxydationswirkung mit ins Spiel kommen muß:

$$2C_6H_6O + C_7H_8O + 3O = C_{19}H_{14}O_3 + 3H_2O.$$

Dies könnte es vielleicht erklären, warum die Rothfärbung des Phenols nur unter Mitwirkung der Luft vor sich geht, ebenso wie diejenige des nicht ganz reinen Naphtalins, das jedenfalls noch etwas unverändertes Phenol enthält.

---

[1]) Pogg. Ann. 31, 65, 512; 32, 308, 323. [2]) Franz. Patent 54910, vom 21. Juli 1861. [3]) Ann. Chem. Pharm. 119, 119, 169. [4]) Gräbe u. Caro schlagen vor, für diese Säure den Namen „Aurin“ anzunehmen und den Namen „Rosolsäure“ für das höhere Homolog, das aus Rosanilin entsteht, zu reserviren; doch ist dies kaum allgemein acceptirt.

Man muß daher annehmen, daß die von Runge im Theer gefundene Rosol-
[?] sich erst bei der Behandlung der Producte mit seinen Reagentien gebildet
(Ob die Mineralsäure absolut nothwendig ist, steht noch nicht fest.) Er
[?] sie durch Erschöpfung der Rückstände von der Destillation des Phenols
[Wa]sser, Auflösen in 1/3 ihres Gewichts Alkohol und Vermischen mit Kalk.
[?] erhält man eine rosenrothe Lösung von rosolsaurem Kalk und einen braunen
[Nieder]schlag von brunolsaurem Kalk. Aus ersterer wird durch Essigsäure die
[Sä]ure niedergeschlagen und durch mehrmaliges Wiederauflösen in Kalk und
[?] mit Essigsäure, bis sich kein brunolsaurer Kalk mehr abscheidet, gereinigt.
[?] bekommt schließlich durch Auflösen in Alkohol und Abdampfen eine harte,
[?], orangerothe Masse, deren werthvolle Eigenschaften als Farbstoff Runge
[?] lebhaft hervorhob, obwohl sie erst eine Generation später praktisch ver-
[?] wurden.

Daß in der That ein Oxydationsproceß hier vor sich geht, beweist der Um-
[stand], daß man durch langsames Erhitzen der schweren Theeröle mit Kalk in
[Gegenw]art von Luft die Ausbeute an Rosolsäure sehr steigern kann (Tschel-
[?][1]). Noch weiter ging Angus Smith[2]), welcher direct Phenol, Aetzkali
[und M]angansuperoxyd zusammen erhitzte.

Brunolsäure (?).

Es nannte Runge die im vorigen Artikel beschriebene Säure, welche er
[aus] dem braunen, von der Lösung des rosolsauren Kalkes abfiltrirten Nieder-
[schla]g abscheiden konnte. Es war eine asphaltähnliche, glasige Masse, jedenfalls
[ein G]emenge verschiedener Körper, kein chemisches Individuum. Daß neben dem
[?], das Phenol verunreinigenden Körper auch gelbe oder braune Verun-
[reinig]ungen vorkommen, werden wir im 9. Capitel näher sehen. Irgend wie
[?] untersucht sind diese Körper noch nicht.

Schwefelhaltige Körper.

Schwefelwasserstoff, H_2S,
Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$,
Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium), $(NH_4)NCS$,
Schweflige Säure, SO_2,

[?] jedenfalls im Theer vor, da sie regelmäßige Bestandtheile des Ammoniak-
[?] bilden (vgl. Cap. 13).

---

[1]) Wiener Akad. Ber. Januar 1853, 23, 169. [2]) Chem. Gazette 1858, Nr. 25;
[?] Ann. 131, 150.

Schwefelkohlenstoff, CS_2,

ist von Vincent und Delachanal[1]) in den leichtest siedenden Theilen des Rohbenzols aufgefunden worden, war auch schon früher darin vermuthet worden, da er ja regelmäßig im Leuchtgase auftritt. Specif. Gew. 1,272. Siedepunkt 47°. Watson Smith hat ihn ebenfalls, und zwar bis zu 6 Proc., im Rohbenzol aus Londoner Gastheer gefunden. H. L. Greville[2]) hat es in großem Maßstabe aus der Schwefelcalcium-Reinigungsmasse der Gasfabriken dargestellt.

Kohlenoxysulfid, COS,

ist zwar im Theer noch nicht direct nachgewiesen worden, dürfte aber jedenfalls darin aufgelöst vorkommen, da die Bedingungen zu seiner Bildung gegeben sind. Es ist ein farbloses Gas, dessen Geruch an Kohlensäure und ein wenig an Schwefelwasserstoff erinnert, von sehr schwach saurer Reaction. Es ist höchst leicht entzündlich und giebt bei genügendem Sauerstoffzutritt Kohlensäure und schweflige Säure, bei beschränktem Sauerstoffzutritt oder bei Abkühlung nur Kohlensäure und Schwefel: $COS + O = CO_2 + S$.

Thiophen, C_4H_4S,

wurde von Victor Meyer[3]) entdeckt und in fast allen Sorten dessen, was man damals für „chemisch-reines Benzol“ hielt, aufgefunden, indem er dasselbe mit concentrirter Schwefelsäure ausschüttelte. Farblose Flüssigkeit, von schwachem, nicht sehr charakteristischem Geruch; siedet bei 84°; specif. Gew. 1,062 bei 18°. Thiophenhaltiges Benzol giebt die „Indophenin-Reaction“; das heißt, eine blaue Färbung bei Behandlung mit Isatin und Schwefelsäure. Thiophen ist leichter löslich in concentrirter Schwefelsäure als Benzol, und kann daher aus letzterem durch anhaltendes Ausschütteln mit fortwährend erneuerten Mengen Schwefelsäure entfernt werden, wobei natürlich auch sehr viel Benzol in Lösung geht.

Thiotolen (Methylthiophen), C_5H_6S,

entdeckt von Victor Meyer und Kreis[4]). Aehnlich dem Thioxen; siedet bei 113°; specif. Gew. 1,019 bei 18°.

Thioxen (Dimethylthiophen), C_6H_8S,

entdeckt von K. E. Schulze[5]), rein dargestellt von Messinger[6]); siedet bei 137°.

Zweifelsohne kommen auch höhere Glieder der Thiophenreihe im Steinkohlentheer vor.

---

[1]) Compt. rend. 86, 340. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 488. [3]) Berl. Ber. 1883, S. 1471. [4]) Ebendas. 1884, S. 787. [5]) Ebendas. S. 285. [6]) Ebendas. 1885, S. 563.

Mercaptane

oder ähnliche schweflige Körper von üblem Geruche finden sich jedenfalls im Theer vor. Auch das Alliol, von dem Mansfield aus 50 Liter Theer 30 bis 40 g erhalten haben wollte (Siedepunkt 70 bis 80°), ist vielleicht ein Gemenge solcher Körper, obwohl man auch an Schwefelkohlenstoff und andere Körper denken könnte. Vohl[1]) hat unter 80° siedende schwefelhaltige Körper im Rohbenzol aufgefunden:

Methylmercaptan, $CH_3.SH$, siedet bei 20°,
Schwefelmethyl, $(CH_3)_2S$, „ „ 41°, specif. Gew. 0,845,
Aethylmercaptan, $C_2H_5.SH$, „ „ 36°, „ „ 0,831,
Schwefeläthyl, $(C_2H_5)_2S$, „ „ 91°, „ „ 0,825, ꝛc.

Freier Schwefel

ist von Kehlstadt[2]) in den Destillaten vom Steinkohlentheer aufgefunden worden. Derselbe ist wohl aus SO_2 und H_2S unter Mitwirkung des Wassers entstanden.

Stickstoffhaltige Körper.

A. Basische.

Ammoniak, NH_3,

ist schon erwähnt als Schwefelammonium und Schwefelcyanammonium. Es kommt namentlich auch als kohlensaures Ammoniak vor und bildet den wesentlichsten Bestandtheil des Gaswassers. Farbloses Gas von dem bekannten stechenden Geruch, specif. Gew. 0,5888 (1 Liter bei 0° und 760 mm Druck wiegt 0,7635); verdichtet sich bei — 40° zu einer Flüssigkeit, welche bei — 70° erstarrt. Seine leichte Löslichkeit in Wasser, die stark basischen Eigenschaften dieser Lösung ꝛc. sind allgemein bekannt. Genaueres im 13. Capitel.

Substituirte Ammoniake

der Fettreihe kommen wahrscheinlich im Ammoniakwasser und daher auch im Theer stets vor. Es seien hier nur die Siedepunkte ꝛc. der unteren Glieder angegeben.

Methylamin, $NH_2(CH_3)$. Gas. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 12° 1040 Vol. davon; brennbar; Geruch fischartig und ammoniakalisch.

[1]) Dingler's Journ. 168, 49. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880, S. 1345.

Dimethylamin, $NH(CH_3)_2$, siedet bei 8 bis 9°; leicht löslich in Wasser. Geruch stark ammoniakalisch.

Trimethylamin, $N(CH_3)_3$, siedet bei 9,3°, leicht löslich in Wasser. Geruch nach Ammoniak und Heringslake, in welcher er reichlich vorkommt.

Aethylamin, $NH_2(C_2H_5)$, siedet bei 18,7°; leicht löslich.

Diäthylamin, $NH(C_2H_5)_2$. Siedepunkt 57,5°, leicht löslich.

Triäthylamin, $N(C_2H_5)_3$. Siedepunkt 91°, schwer löslich in Wasser.

Die höheren Glieder und äußerst zahlreichen gemischten Amine können hier nicht berührt werden.

Cespitin, $C_5H_{13}N$,

ist eine Base von unbekannter Constitution, isomer dem Amylamin (welches gleichen Siedepunkt hat). Gefunden von Church und Owen. Siedepunkt 95°. Farbloses Oel von starkem, aber weniger unangenehmem Geruch als Amylamin; leicht löslich in Wasser, aber nicht in concentrirter Natronlauge. Leichter als Wasser. Church und Owen vermuthen darin ein dreiwerthiges Radical $(C_5H_{13})'''$. Fritzsche glaubt es im Steinkohlentheer aufgefunden zu haben; aber Goldschmidt und Constam halten Fritzsche's Cespitin für ihr Pyridinhydrat (s. unten). Hiermit stimmen auch die in meinem Laboratorium gemachten Beobachtungen überein.

Anilin, $C_6H_5.NH_2$.

Syn. Phenylamin, Amidobenzol &c. Entdeckt 1826 von Unverdorben, im Steinkohlentheer 1834 von Runge (von ihm als Kyanol bezeichnet). Wasserhelle, aber sehr leicht gelb, dann roth oder braun werdende Flüssigkeit von schwachem eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Erstarrt bei — 8° (nach Anderen noch nicht bei — 20°) und siedet bei 182°; der Dampf ist brennbar. Specif. Gew. bei 15° 1,0270. Es besitzt giftige Eigenschaften, namentlich für kleinere Thiere. Wasser löst etwa 3 Proc. (in der Hitze 6 Proc.) davon, und es nimmt selbst etwas Wasser auf. In Alkohol, Aether, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen &c. ist es leicht löslich. Es löst Schwefel, Phosphor, Campher, Colophonium reichlich auf. Die wässerige Lösung besitzt nur schwach alkalische Eigenschaften und bläut nicht einmal Lackmuspapier, aber in der Hitze treibt es Ammoniak aus dessen Salzen aus, während es in der Kälte von Ammoniak aus seinen eigenen Salzen ausgeschieden wird. Sehr charakteristisch sind seine Reactionen mit Chlorkalk (violett) und mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (blau). Seine wässerigen Lösungen scheiden aus den Salzen des Eisens (Oxyduls und Oxyds), Zinks und Aluminiums die Base ab. Mit den Mineralsäuren bildet es leicht in Wasser und Alkohol lösliche Salze, welche leicht krystallisiren. Im ganz reinen Zustande sind diese weiß, röthen sich aber leicht an der Luft und nehmen einen schwachen Geruch an.

So wichtig das Anilin ist, wenn es aus dem Steinkohlentheerbenzol durch Nitrobenzol hindurch synthetisch gewonnen wird, um die Basis einer enormen

Farbstoffindustrie abzugeben, so wenig bedeutend ist sein directes Vorkommen im Theer. Hier stellt es nur eine Verunreinigung der Kohlenwasserstoffe vor, welche durch Waschen mit Säure entfernt werden muß; auch ist wohl kaum daran zu denken, die unbedeutende Menge, welche davon im Theer vorkommt, mit Gewinn zu extrahiren. Der von früheren Beobachtern aus Steinkohlentheer gewonnene basische Körper, welcher die Reactionen des Anilins ergab, enthielt vermuthlich nur sehr wenige Procente wirkliches Anilin.

Nach Watson Smith[1]) kommt Anilin in allen Destillaten des Steinkohlentheers vor, am meisten jedoch (wie man von vornherein, nach seinem Siedepunkt, annehmen wird) in dem „Leichtöl" von 0,900 bis 1,000 specif. Gew.

Die Homologen des Anilins (Toluidine ꝛc.) sind bisher nicht als directe Bestandtheile des Steinkohlentheers nachgewiesen worden, kommen aber wohl jedenfalls auch darin vor.

Pyridinreihe.

Umfaßt eine Anzahl basischer Körper von der Formel $C_nH_{2n-5}N$, vom Pyridin bis zum Viridin. Sie sind charakterisirt durch den „Pyridinkern", welcher dem Benzolkern völlig analog ist, aber an Stelle einer dreiwerthigen CH-Gruppe ein Stickstoffatom enthält. Sie kommen hauptsächlich in dem Theile des rohen Steinkohlentheeröles vor, welcher ein specifisches Gewicht von 0,990 bis 0,900 besitzt. Diese und die Chinolinreihe sind sehr wichtig geworden, seitdem es erwiesen worden ist, daß die natürlichen Alkaloide Pyridinderivate sind und seitdem einige für die Medicin hoch bedeutende Verbindungen, z. B. Thallin, auf synthetischem Wege aus Körpern dieser Reihen dargestellt worden sind.

Hofmann[2]) hat als Gruppenreaction für die Pyridinkörper den charakteristischen starken Geruch, welchen sie beim Erwärmen mit Jodmethyl und Aetzkali geben, hervorgehoben.

Pyridin, C_5H_5N.

Entdeckt von Anderson im Knochentheer, von Greville Williams im Steinkohlentheer. Häußermann (Privatmittheilung) fand bis 0,1 Proc. davon in käuflichem 50 proc. Benzol und bis 0,25 Proc. in dem aus diesem dargestellten Toluol. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch. Siedepunkt 116,7° (Anderson) oder 115° (Thenius); specif. Gew. bei 0° 0,9858. Mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen, wird von Kali oder Natron wieder ausgeschieden. Bläut rothen Lackmus, giebt weiße Dämpfe mit Salzsäure, fällt in der Kälte Zink-, Eisen-, Thonerde-, Mangansalze. Widersteht der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Chromsäure. Es bildet mit den Säuren beständige und in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze, welche sich bei 100° abdampfen lassen und an der Luft kaum braun werden. Goldschmidt und Constam[3]) fanden in dem aus Steinkohlentheer abgeschiedenen Basengemenge

[1]) Journ. Chem. Soc. 1874, p. 853. [2]) Berl. Ber. 1881, S. 1497. [3]) Ebendaselbst 1883, S. 2976.

eine Molecularverbindung von Pyridin und Wasser, $C_5H_5N, 3H_2O$, vom specif. Gew. 1,0219, Siedepunkt 92 bis 93°, dem Pyridin ähnlich riechend, welche vielleicht das sogenannte Cespitin ist (s. o.).

Picolin, C_6H_7N.

Syn. Odorin; isomer mit Anilin. Entdeckt von Unverdorben im Knochenöl, von Anderson im Steinkohlentheer. Farblose, bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Siedepunkt 135°; specif. Gew. bei 0° 0,9613 (Anderson), bei 22° 0,933 (Thenius). Löslichkeit, basische Eigenschaften und Salze, denen des Pyridins ganz ähnlich. Das Steinkohlentheer-Picolin ist theilweise α-Picolin, d. i. Orthomethylpyridin (Goldschmidt und Constam), theilweise γ-Picolin (K. E. Schulze, Berichte 1887, S. 413).

Lutidin, C_7H_9N.

Das einzige von Thenius und von Oechsner de Coninck (Bull. Soc. Chim. **43**, 252) im Steinkohlentheer gefundene Lutidin ist eine farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, vom Siedepunkt 153,5 bis 154,5°, und vom specif. Gew. 0,9443 bei 0°. Es liefert bei der Oxydation Isonicotinsäure und wäre daher das γ-Aethylpyridin. Lunge und Rosenberg (Ber. 1887, S. 127) haben in der „Reinigungssäure" aus einer deutschen Theerdestillation drei andere Lutidine aufgefunden, nämlich $\alpha\alpha$-Lutidin (Siedepunkt 142°), $\alpha\gamma$-Lutidin (Siedepunkt 157°) und $\alpha\beta_1$-Lutidin, welches zwar nicht isolirt, aber durch sein Oxydationsproduct, Isocinchomeronsäure, sicher nachgewiesen wurde. Das Vorhandensein von $\alpha\alpha$- und $\alpha\gamma$-Lutidin ist von K. E. Schulze (Ber. 1887, S. 413) bestätigt worden.

Collidin, $C_8H_{10}N$.

Es giebt eine Menge von isomeren Collidinen; welche von diesen im Steinkohlentheer vorkommen, ist noch nicht bekannt.

Parvolin, $C_9H_{13}N$.

Dieses sowie die drei folgenden Glieder ist sehr wenig bekannt. Siedepunkt 188°, specif. Gew. 0,966.

Coridin, $C_{10}H_{15}N$.

Entdeckt von Thenius. Farblose Flüssigkeit von schwach lederartigem Geruch; siedet bei 211°, wird bei — 17° noch nicht fest; specif. Gew. (bei 22°) 0,974. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether etc. Giebt krystallinische Salze.

Rubidin, $C_{11}H_{17}N$.

Entdeckt von Thenius. Farbloses Oel von schwachem Geruch, Siedepunkt 230°, wird bei — 17° dick; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether etc.

Specif. Gew. bei 22° 1,017. Es fällt noch einige Oxyde aus ihren Salzen. Seine Salze sind schwer krystallisirbar und färben sich an der Luft röthlich; Chlorkalk färbt es rosa; es färbt mit Salzsäure befeuchtetes Fichtenholz roth.

Viridin, $C_{12}H_{19}N$.

Entdeckt von Thenius. Gelbliches Oel von süßlich aromatischem Geruch; Siedepunkt 251°, bei —17° noch nicht fest. Färbt sich nicht an der Luft; in Wasser sehr wenig löslich. Specif. Gew. bei 22° 1,024.

Chinolinreihe.

Diese enthält einen an einen Benzolkern angelagerten Pyridinkern. Sie ist zuerst von Greville Williams[1]) genauer studirt worden, weit mehr aber noch in neuerer Zeit, seitdem einige ihrer Glieder synthetisch dargestellt worden sind.

Chinolin oder Leukolin, C_9H_7N.

Entdeckt von Runge 1834. Lange Zeit glaubte man, daß das im Steinkohlentheer gefundene „Leukolin" mit dem aus Cinchonin erhaltenen „Chinolin" nur isomer sei, bis Hoogewerf und van Dorp[2]) ihre Identität bewiesen. Es siedet bei 239 bis 240° und hat ein specifisches Gewicht von 1,081, durchdringenden Geruch und brennenden Geschmack. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Verharzt sich beim Stehen an der Luft und giebt viele Salze.

Isochinolin, C_9H_7N,

wurde von Hoogewerf und van Dorp zugleich mit dem vorigen aufgefunden; siedet bei 236 bis 237°; schmilzt bei 18 bis 23°.

Chinaldin, $C_{10}H_9N$,

das erste Homolog des Chinolins, synthetisch erhalten von Döbner und v. Miller[3]) und später als constanter Begleiter des Steinkohlentheer-Chinolins aufgefunden. Es siedet bei 243° und ist augenscheinlich nicht identisch mit dem folgenden, wie die Siedepunkte erweisen.

Iridolin, $C_{10}H_9N$.

Isomer mit dem Chinaldin und mit Lepidin aus Cinchonin. Siedepunkt zwischen 252 bis 257°. Giebt krystallisirende Salze mit Salpetersäure, Salzsäure, Chromsäure ꝛc.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. (2) 1, p. 375.
[2]) Berl. Ber. 1883, S. 425.
[3]) Ebendaselbst 1881, S. 2812.

Cryptidin, $C_{11}H_{11}N$.

Siedepunkt 274°; sein Isomer aus Cinchonin heißt Dispolin. Kann von dem vorigen nur durch Krystallisation der Platindoppelsalze getrennt werden. Eigenschaften unbekannt.

In den Producten aus Cinchonin kommen noch mehr Basen dieser Reihe mit höherem Kohlenstoffgehalt (bis $C_{16}H_{21}N$) vor, welche im Steinkohlentheer noch nicht nachgewiesen sind. Jedoch haben C. Robinson und W. L. Goodwin in der „Reinigungssäure" von schottischem Schieferöl folgende Basen nachgewiesen[1]):

Tetracolin,	$C_{12}H_{13}N$,	Siedepunkt	290	bis	295°
Pentacolin,	$C_{13}H_{15}N$,	„	305	„	310°
Hexacolin,	$C_{14}H_{17}N$,	„	325	„	330°
Heptacolin,	$C_{15}H_{19}N$,	„	345	„	350°
Octacolin,	$C_{16}H_{21}N$,	„	360	„	365°

Vermuthlich waren auch noch höher siedende Basen zugegen.

Allgemeines Verfahren zur Darstellung der Basen aus dem Steinkohlentheer.

Man schüttelt eine größere Menge desselben mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser, wenn nöthig, wiederholt. Nach längerer Ruhe zieht man die klare Flüssigkeit ab und kocht sie in einem offenen Gefäße, oder in einem Dampfstrome, bis die mechanisch darin enthaltenen Kohlenwasserstoffe verjagt sind (Pyrrol würde hierbei fortgehen, muß aber schon vorher durch die saure Behandlung zersetzt worden sein, welche Bemerkung ich Häußermann verdanke). Dann colirt man durch Leinwand, setzt Natronlauge im Ueberschuß zu und destillirt. Der Wasserdampf reißt die Basen mit über; wenn das Destillat nicht reich genug ist, sättigt man es mit festem Aetzkali unter Vermeidung zu großer Temperaturerhöhung und decantirt das sich oben ansammelnde ölige Basengemisch. Wenn dieses Anilin enthält, so setzt man vorsichtig rauchende Salpetersäure zu und erhitzt allmälig bis zum Kochen, wodurch das Anilin zerstört wird. Die anderen Basen widerstehen der Säure; man fällt mit Wasser aus, filtrirt und sättigt das Filtrat von Neuem mit Aetzkali. Das decantirte Oel enthält noch immer viel Wasser, welches man durch festes Aetznatron wegnimmt; dies muß unbedingt vollständig geschehen, weil sonst die Siedepunkte der flüchtigen Basen ganz verändert werden, und muß daher die Behandlung mit Aetznatron mehrmals wiederholt werden.

---

[1]) Transact. Royal Soc. Edinburgh, vol. 28 (1878), p. 561; vol. 29 (1879), p. 265. Da diese Abhandlungen nur in einer so äußerst wenig verbreiteten Zeitschrift veröffentlicht worden sind, so sind sie in keinem der Auszüge in anderen Journalen, noch auch in den Jahresberichten erwähnt und aus diesem Grunde allgemein übersehen worden. Verfasser dieses hat nur durch Zufall Kenntniß davon gewonnen.

‹tzt fängt man an, methodisch zu fractioniren, was zuweilen bis 20 Rectificationen heischt, ehe die Siedepunkte constant werden [1]).

Greville Williams zerstört das Anilin und seine Homologen durch Erhitzen mit salpetrigsaurem Kali und Salzsäure, und verfährt sonst wie oben.

Folgende Bemerkungen über die Isolirung der im Theer enthaltenen Basen rdanke ich einer Privatmittheilung von C. Häußermann. Da man nur selten e Mischung von Pyridinbasen in hinreichender Menge zur Disposition hat, um : durch eine Reihe von fractionirten Destillationen isoliren zu können, so empfiehlt sich, zur Darstellung von constant siedenden Producten, wenigstens für die edrigeren Glieder der Reihe, die durch fractionirte Destillation im großen Maßabe fabricirten Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zu verwenden, welche constant m jenen Basen begleitet werden. Das englische 50 proc. und 90 proc. Benzol in den dortigen Fabriken stets nur mit einer kleinen Menge von Schwefelsäure handelt worden, und enthält stets noch Thiophene und Basen. Aus einem solen Benzol läßt sich, nachdem es durch Fractionirung in einer Savalle'schen olonne in Benzol, Toluol und Xylol zerlegt worden ist, welche fast ganz conunten Siedepunkt besitzen, bis 0,5 Proc. reines Pyridin (aus dem Toluol) und enso viel Picolin (aus dem Xylol) gewinnen. Wenn man dieses Toluol und ylol zuerst mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so werden nur die Basen rausgenommen und sogleich in reinem Zustande gewonnen, da die einzelnen asen durch die im Großen vorgenommene Fractionirung schon von einander trennt sind. Thiophen, Thiotolen und Thioxen bleiben zurück und können durch ehandlung mit concentrirter Schwefelsäure extrahirt werden.

Statt aus dem Basengemisch das Anilin durch Salpetersäure ꝛc. zu entnen, wobei es zerstört wird und auch Verluste an den anderen Basen eintreten tfernt es Häußermann als Sulfat, indem er die Basen mit verdünnter chwefelsäure so lange behandelt, als noch eine Abscheidung von schwer löslichem ailinsulfat stattfindet, und gewinnt nun aus dem Filtrat die anderen Basen durch usatz von Aetznatron fast anilinfrei.

Acridin, $C_{13}H_9N$.

Ein im Rohanthracen vorkommender basischer Körper, entdeckt von Gräbe ıd Caro [2]). Man erhält ihn durch Ausziehen des rohen Anthracens mit verınnter Schwefelsäure, Fällen mit chromsaurem Kali, Reinigen des chromsauren alzes durch Umkrystallisiren, Fällen der Base mit Ammoniak, und schließliches nkrystallisiren derselben aus heißem Wasser. Auch kann man das salzsaure alz umkrystallisiren und durch Ammoniak zersetzen. Das Acridin krystallisirt in thorhombischen Prismen farblos, wenn sie sehr klein sind, braungelb in größeren lassen. Es schmilzt bei 107°, destillirt bei 360° unverändert, kann bei 100°

[1]) Vgl. auch Thenius, Chem. Centralbl. 1862, S. 53.

[2]) Journ. pr. Chem. [2] 2, 183; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, S. 15; neuere ıtersuchungen von Riedel (ebendas. 1883, S. 1611) und von Bernthsen und ender (ebendas. 1802).

schon sublimirt werden und wird von Wasserdämpfen mitgenommen. Es ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. Es hat eine sehr schwache alkalische Reaction, bringt aber (auch in verdünnten Lösungen seiner Salze) auf der Haut heftiges Brennen hervor; sein Staub erregt schon in geringster Menge heftiges Niesen. Schwefelsäure greift es erst bei 200° an, Salzsäure und Aetzkali noch nicht bei 280°, Zinkstaub, Natronkalk, viele Oxydationsmittel gar nicht. Salpetersäure nitrirt es. Es bildet mit Säuren Salze, sämmtlich von gelber Farbe, welche leicht löslich und krystallisirbar, aber ziemlich unbeständig sind. Ihre verdünnten Lösungen fluoresciren stark mit blauer Farbe, die concentrirteren grün, sehr concentrirte gar nicht.

B. Nicht basische.

Pyrrol, C_4H_5N.

Entdeckt von Runge, im reinen Zustande isolirt von Anderson. Dargestellt durch Destillation der mit Schwefelsäure gesättigten Oele und Fractioniren. Farblose Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und brennendem Geschmack; Siedepunkt 133°; specif. Gew. 1,077. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Aether und Alkohol, langsam in verdünnten Säuren. An der Luft wird es braun, durch Destillation wieder farblos. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt es rosa, später carminroth. Das Pyrrol ist ein indifferenter Körper gegenüber den meisten Reagentien, kann aber vielleicht als sehr schwache Basis angesehen werden. Salze desselben kennt man nicht. Mit Kali giebt es eine selbst durch Hitze nicht, durch Wasser aber sofort zerlegbare Verbindung. Im Theer ist sehr wenig Pyrrol enthalten, und es ist sehr schwer daraus darzustellen.

Cyanverbindungen.

Von Rhodanammonium ist schon oben S. 131 die Rede gewesen; Näheres Cap. 13. Im Theer kommt nach Vincent und Delachanal[1]) auch Cyanmethyl (Acetonitril), $CH_3-C\equiv N$, vor, welches durch die Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme in Essigsäure und Ammoniak übergeht. Sie fanden es neben Schwefelkohlenstoff in dem unterhalb 80° siedenden Theile des Rohbenzols.

Das Cyanmethyl siedet bei 77°; specif. Gew. 0,835. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, nicht unangenehmem, ätherartigem Geruch („Nitrilgeruch"), mischbar mit Wasser in allen Verhältnissen, daraus durch Salze abscheidbar, brennt mit violett gesäumter Flamme.

Aehnliche Verbindungen sind im leichten Steinkohlentheeröl von Nölting[2]) gefunden worden; er hält sie entweder für Methylisocyanür, das bei 59,6° siedet,

---

[1]) Compt. rend. 86, 340. [2]) Bull. soc. ind. Mulhouse 1884, p. 461.

oder für Aethylisocyanür, das bei 78,1° siedet, und schreibt ihnen die bisweilen bei Leichtölen beobachteten giftigen Wirkungen zu.

Carbazol, $C_{12}H_9N$.

Syn. Imidodiphenyl. Entdeckt von Gräbe und Glaser[1]) in dem Rückstande von der Reinigung des Anthracens mit Aetzkali (Cap. 7), in welchem es als Kaliverbindung enthalten ist, welche durch Wasser gespalten wird. Es bildet stets einen bedeutenden Bestandtheil des Rohanthracens. Seine Eigenschaften gleichen ungemein denen eines Kohlenwasserstoffes; wie diese bildet es auch eine Pikrinsäureverbindung (Schmelzpunkt 182°) in großen rothen Säulen, welche man zur Reinigung des Carbazols anwenden kann. Sonst kann dieses auch durch Umkrystallisiren oder Sublimiren gereinigt werden. Es bildet weiße Blättchen oder Tafeln, unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wenig löslich in der Kälte, leichter in der Siedehitze. 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 0,55 Thle., bei 100° 5,46 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol bei 14° 0,92 Thle., beim Siedepunkt 3,88 Thle. Schmelzpunkt 238°; es sublimirt leicht und siedet bei etwa 355°. In reiner Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit gelber Farbe; die kleinsten Spuren von Salpetersäure, Chromsäure, Chloraten und anderen oxydirenden Stoffen bringen darin eine intensiv grüne Färbung hervor. Aus der kalt bereiteten Lösung in Schwefelsäure wird es von Wasser unverändert gefällt; in der Hitze entsteht aber eine Sulfosäure. Salpetersäure giebt Nitroproducte. Es wird nicht verändert durch Glühen mit Natronkalk, Aetzkali, Zinkstaub ꝛc.; beim Glühen mit Kalikalk wird ein Theil unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Es hat keine basischen Eigenschaften und bildet keine Salze mit Säuren, aber eine Acetyl- und eine Kaliumverbindung, in welcher der Imidwasserstoff durch Acetyl resp. Kalium ersetzt ist.

Seine Structur ist: $\left.\begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array}\right\rangle NH$, also das Imid des Diphenyls.

Phenylnaphtylcarbazol, $C_{16}H_{11}N$,

= Imidophenylnaphtyl, entdeckt von Brunck, untersucht von Gräbe und Knecht[2]) (die es auch synthetisch dargestellt haben); wird erhalten durch Sublimation der Destillationsrückstände des Rohanthracens. Intensiv gelb, aber nur durch eine unbekannte Beimischung, denn es wird durch Schmelzen mit Kalihydrat weiß. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, besser in heißem Anilin. Toluol und absoluter Alkohol lösen in der Kälte fast nichts, in der Hitze auf 100 Thle. Toluol 0,39 bis 0,57, auf 100 Thle. Alkohol 0,25 Thle. Die Lösungen haben intensiv blaue Fluorescenz. Es schmilzt bei 330° und siedet höher als Schwefel. Gegen Schwefelsäure ꝛc. verhält es sich wie Carbazol.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 163, 343; 170, 88. [2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 1879, S. 341, 2241.

Freier Kohlenstoff (so genannter)

wird stets im Steinkohlentheer gefunden, und stammt vermuthlich daher, daß aus der Gasretorte Kohlenstaub oder Koksstaub mechanisch mit fortgerissen wird. Man bestimmt ihn, indem man den Theer mit indifferenten Lösungsmitteln, besonders mit heißem Benzol, bis zur Erschöpfung behandelt. Auf diesem Wege ist in deutschem Steinkohlentheer 7 bis 33 Proc. freier Kohlenstoff gefunden worden. Ein daran reicher Theer ist schwer verkäuflich, weil es schwer ist, ihn bis zu hartem Pech zu destilliren, ohne die Blasen zu beschädigen. Es ist jedoch sicher, daß man durch Auswaschen von Theer oder Pech mit Benzol ꝛc. noch nicht wirklich reinen Kohlenstoff, sondern nur dem Anthracit oder Koks ähnliche Substanzen erhält (vgl. Behrens, im 6. Capitel).

Viertes Capitel.

Die Verwendungen des Steinkohlentheers ohne Destillation.

Wie wir S. 9 gesehen haben, verging noch beträchtliche Zeit nach der erfolgreichen Einführung der Gasbeleuchtung, ehe man sich viel um den natürlich von vornherein dabei erhaltenen Theer bekümmerte oder wenigstens, ehe man ihn als gewinnbringend betrachtete. Vermuthlich wurde um diese Zeit der Theer verbrannt, so gut es gehen wollte, obwohl das nicht ganz so einfach ist, wie es aussieht (s. u.); auch wurde er vermuthlich von Anfang an als billiger Anstrich auf Holz und Metallen benutzt, obwohl er sich im rohen Zustande hierzu nicht sehr gut eignet. Aber so konnte man nur einen kleinen Theil des erzeugten Theeres verwerthen, und das Meiste blieb eine große Belästigung für die Gasfabriken, welche oft bedeutende Auslagen für seine Beseitigung hatten. Zweifelsohne führte dies zu den ersten Versuchen, den Theer zu destilliren, was im nächsten Capitel beschrieben werden wird.

Ehe man aber in größerem und wirklich fabrikmäßigem Maßstabe dazu übergegangen war, durch die Destillation des Gastheers werthvolle Bestandtheile aus ihm abzuscheiden, mußte man sich natürlich nach Verwendungen desselben im rohen oder allenfalls durch Abdampfen verdickten Zustande umsehen. Auch später

war häufig, ja ist an vielen Orten bis heute keine Gelegenheit zur Verwerthung des Theers durch Destillation gegeben, namentlich in Folge zu hoher Transportkosten, und mußte man zu anderen Verwendungen greifen, um nur überhaupt den Theer los zu werden. Neuerdings, wie wir S. 4 gesehen haben, hat das bedeutende Sinken der Preise der Theerproducte zu einer solchen Entwerthung des Theers selbst geführt, daß die Frage, wie man sich seiner anders als durch Destillation entledigen könne, wieder viel stärker als früher in den Vordergrund getreten ist.

Am nächsten liegt es wohl zu versuchen, ob man den Gastheer nicht wieder zur Erzeugung von Leuchtgas selbst verwenden könne, indem man denselben durch glühende Röhren leitet, oder destillirt und die entweichenden Dämpfe in ähnlicher Weise behandelt. Hierher gehört das Verfahren von Köchlin, Duchatel und Perpigna[1]); das von A. Bernard[2]), welcher den Theer auf den in den Gasretorten selbst zurückbleibenden Koks fließen läßt; das von Droinet[3]), welcher den Theer mit Asche, Kohlenpulver, Sägespänen, Thon u. dgl. zu compacten Klumpen formt, die in gewöhnlichen Gasretorten erhitzt werden; das von Isoard[4]), dessen mit überhitztem Wasserdampf bereitetes Theergas nach Monier's Analyse 17,8 Proc. ölbildendes Gas und 71,9 Proc. „leichten Kohlenwasserstoff" (das wäre jedenfalls Methan) enthalten habe (?); in derselben Weise verfährt man nach dem englischen Patent von Hengst, Watson, Muschamp und Wilson (1858), sowie nach demjenigen von MacCrachen, Newton, Kirkland und Husson[5]). Still und Lane[6]) setzen der Gaskohle ein Gemenge von Theer und einigen Pflanzenstoffen zu. Nach Bunte[7]) sind alle diese Versuche ohne Erfolg gewesen, da diejenigen Substanzen, welche bei der Zersetzung durch hohe Temperatur permanente Gase liefern, im Theer in zu geringer Menge vorhanden sind. Immerhin werden wohl wieder neue Versuche in dieser Richtung gemacht werden, seitdem der Werth des Theers so stark gesunken ist. Zwar scheint roher Theer sich zur Gasfabrikation sehr schlecht zu eignen, da das seinen größeren Theil bildende Pech fast gar keine lichterzeugenden Substanzen enthält und obendrein die Rohrleitungen sich dabei leicht verstopfen; aber ein von Pech, Naphtalin und Anthracen befreiter Theer wird von G. E. Davis für ein zu obigem Zwecke sehr taugliches Material gehalten, — eine Ansicht, der freilich ein ausgezeichneter Fachmann, L. T. Wright, sehr entschieden widerspricht (siehe gegen Schluß des fünften Capitels).

Eine umfangreiche Verwendung fand von je der Theer zur Conservirung von Baumaterialien aller Art. Sowohl Steine, als Eisen, als Holz können durch Anstrich mit Steinkohlentheer längere Dauer erhalten und vor Einwirkung der Atmosphärilien geschützt werden.

Für Steine, Mauerwerk u. dgl., besonders, wo sie den Einflüssen von Säuredämpfen ausgesetzt sind, empfiehlt Kuhlmann[8]) dringend Anstrich von

---

[1]) Engl. Patent 1854; Wagner's Jahresber. 1855, S. 438. [2]) Dingler's Journ. **148**, 292; Wagner's Jahresber. 1858, S. 602. [3]) Dingler's Journ. **148**, 295; Wagner's Jahresber. 1858, S. 604. [4]) Dingl. Journ. **155**, 462; Wagner's Jahresber. 1860, S. 586. [5]) Dingl. Journ. **200**, 356. [6]) Engl. Patent vom 6. October 1871. [7]) In Schilling's Gasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 231. [8]) Compt. rend. **56**, 1066, 1146; Wagner's Jahresber. 1863, S. 430.

heißem Steinkohlentheer. Es war damals auch sonst schon längst in chemischen Fabriken üblich, nicht nur die für Säurereservoire, Salzsäurecondensationsthürme, Chlorentwickler u. s. w. bestimmten Steine in (etwas abgedampftem) Gastheer zu kochen, sondern auch das Mauerwerk der Oefen sowie alles irgend den Säuredämpfen ausgesetzte Holz- und Eisenwerk damit anzustreichen, und selbst die Dachziegel damit zu tränken, und geschieht dies auch bis auf den heutigen Tag. Man hat in den Fabriken die Beobachtung gemacht, daß der Theer diese Objecte nicht nur bedeutend widerstandsfähiger gegen Feuchtigkeit, Säuren &c., sondern auch die Steine viel härter, also mechanisch widerstandsfähiger macht. Die zum Bau von Säuretrögen &c. benutzten Steine müssen z. B. von den Steinmetzen vollständig zugerichtet sein, ehe sie in die Theerpfanne kommen, weil sie nach dem Kochen darin den Meißel gar nicht mehr annehmen. Röhren von feuerfestem Thon, welche im rohen Zustande nicht einmal wasserdicht und äußerst zerbrechlich sind, werden nach dem Kochen in Theer säuredicht, hart und sehr wenig empfindlich gegen Temperaturwechsel. Es liegt aber gar kein Grund vor, die Anwendung des Theers in dieser Beziehung nur auf chemische Fabriken zu beschränken. Man hat gefunden, daß ein Ziegelpflaster um das Vielfache länger dauert, wenn man die Ziegel vorher mit heißem Theer tränkt. Auf diese Weise werden auch die so vielfach als Dachdeckmaterial in Anwendung kommenden Falzziegel, statt einer kostspieligen Glasur, viel besser und billiger wetterbeständig gemacht. Dies ist z. B. auf meine Empfehlung in einer großen Ziegelei mit allem Erfolge geschehen, um schwarze Dachziegel herzustellen. Man muß jedoch beachten, daß ein bloßes Eintauchen in Theer keinen hinlänglich dauerhaften Ueberzug hervorbringt. Der Theer sollte mindestens auf 100° erhitzt sein, und die Ziegel, Dachsteine u. s. w. sollten einige Zeit darin liegen gelassen werden, bis man beim Zerbrechen eines Musters findet, daß der Theer ziemlich weit in das Innere eingedrungen ist. Man läßt dann die Ziegel einige Zeit lang trocknen, wobei sie auf passenden Rahmen von einander getrennt erhalten werden.

Für diese Zwecke ist es weit besser, wenn dem Theer durch etwas Abdampfen (rationeller in einer Destillirblase geschehend) das Wasser und die flüchtigsten Oele entzogen werden, und noch besser ist der aus Pech und Schweröl bereitete Firniß (präparirte Theer, Cap. 6).

Auch zu Anstrichen auf Metallen wird der Theer benutzt. Heiß aufgetragen bringt er einen glänzenden und dauerhaften schwarzen Ueberzug hervor, wie es z. B. die Grobschmiede häufig thun. Auch die gußeisernen Röhren der Gasleitungen werden meist durch einen solchen Ueberzug mit heißem Theer vor dem Rosten geschützt. Daß man dies in chemischen Fabriken regelmäßig thut, ist schon gesagt worden. In diesen Fällen thut es in der Regel keinen Schaden, daß der Theerlack dickflüssig ist und einen entsprechend dicken Ueberzug giebt. Will man einen dünnen, gleichmäßigen, dabei doch schön glänzenden und dauerhaften Ueberzug haben, so muß man statt des rohen Theers einen der im 6. Capitel zu beschreibenden, aus Pech und Theerölen entsprechend zusammengesetzten Firnisse anwenden.

Zum Conserviren des Holzes ist der Theer schon 1790 von Ph. Le Bon empfohlen worden. Hierzu eignet sich jedoch der Steinkohlentheer nicht so gut

Holztheer, der auch im Schiffsbau ausschließlich dazu gebraucht wird. ztheer dringt nämlich bedeutend tiefer in die Poren des Holzes ein, über- Ganze mit einer zusammenhängenden Schicht und wirkt nicht nur durch Gehalt an Phenolen, sondern auch durch den an Paraffin conservirend. Steinkohlentheer dagegen steht sein hoher Gehalt an freiem Kohlenstoff und htalin entgegen. Der erstere verhindert das Eindringen des Theers in eren Poren; das letztere läßt durch sein allmäliges Verdunsten schon bei licher Temperatur Risse im Anstrich entstehen. Es wird sogar zuweilen t, daß Steinkohlentheer-Anstriche die Kernfäule des Holzes befördern; eint dies nicht sicher bewiesen zu sein; die vielfache Anwendung des Theers in chemischen Fabriken würde einen solchen Uebelstand, der dort nicht be- ist, schon haben hervortreten lassen. Jedenfalls sind auch zu Holzanstrichen flichen Theerfirnisse dem rohen Theer sehr vorzuziehen. Noch gründlicher Imprägniren des Holzes mit Theerdämpfen wirken, wofür Robbins rikanisches, v. Paradis ein österreichisches Patent erhielt[1]); doch ist dies als zweifelhaft, wie wir in dem analogen Falle von Kreosotöl sehen werden. upt ist für Holzconservirung der Theer nie ein so gutes Mittel wie das tiger Weise angewendete Kreosotöl, worüber wir im 8. Capitel handeln .

Als Surrogat für den Holztheer empfiehlt Rives[2]) speciell eine Mischung Steinkohlentheer, Harz und Kalk. Als Schwefeltheer oder Benzasphalt [3]) eine durch Kochen erhaltene Lösung von 2 Thln. Schwefel in 3 Thln. ohlentheer zum Schutze von Holz, Eisen und Stein gegen Fäulniß, Rost Verwitterung empfohlen. Aus ähnlichen Gemengen besteht der als Dach- gsmaterial verwendete Holzcement (vergl. Cap. 6).

Ein Gemenge von Theer mit dem gleichen Gewichte hydraulischen Kalkes, ndcement &c. soll bei 70° flüssig sein und beim Erkalten einen weichen, eidigen, gegen Säuredämpfe unempfindlichen Firniß geben, besonders gut olz unter Wasser, Wasserleitungsröhren und Dachziegel (Dreißig, D. R.-P. 10685, 13. Oct. 1879).

Wildhagen (D. R.-P. vom Jahre 1885) empfiehlt eine kalt anzuwendende ung von Holzstoff, Steinkohlentheer, Leim und Wasser.

Eine wichtige Rolle spielt der Gastheer als Rohmaterial für die Fabrikation Dachpappe (Steinpappe), welche namentlich in Deutschland und Nord- ika als billiges Dachbedeckungsmaterial für Fabriken, landwirthschaftliche Ge- e u. dergl. angewendet wird. Die Fabrikation ist eine sehr einfache, wenn dazu passende Pappen- oder Filztafeln hat. Diese werden entweder in vor- llig entwässertem Theer gekocht, oder auch continuirlich durch heißen Theer en und der Ueberschuß durch Walzen ausgepreßt, welche zugleich den Theer in das Innere der Pappe einpressen. Da bei dem Entwässern des Theers be schon einen Theil seiner werthvollsten Oele verliert, so sollte man diese ation nicht, wie früher häufig, in offenen Kesseln, sondern in mit Dampf

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1871, S. 848. [2]) Dingl. Journ. 157, 317; Wagner's esber. 1860, S. 554. [3]) Ebendas.

geheizten Cylindern vornehmen, so daß man die entweichende Essenz condensiren kann. Billiger und jedenfalls auch besser ist es, sich des sogenannten „präparirten Theers" zu bedienen, d. h. eines Gemenges von Theerpech mit schwerem, von Anthracen und Phenol befreiten Steinkohlentheeröls (s. 6. Capitel). Mit einem ähnlichen Gemenge muß man die gelegten Dächer, namentlich während der ersten Jahre, öfters anstreichen, und dazwischen immer mit Sand bestreuen, wenn sie sich gut halten sollen.

Noch 1868 sollen von den 9000 Tonnen Theer, welche die Berliner Gasanstalten producirten, nur $^1/_6$ destillirt und $^5/_6$ zu Dachpappe verarbeitet worden sein.

Man verwendet den Theer auch zum Anstreichen der hölzernen Fußböden in Hospitälern, Kasernen, Arbeiterwohnungen u. dergl., um sie wasserdicht zu machen und die Gefahr der Ansteckung durch Krankheitskeime zu vermindern. Ein Kilogramm Theer genügt für eine Oberfläche von 10 qm [1]).

Die antiseptischen (fäulnißwidrigen) Eigenschaften des Theers sind seit langer Zeit bekannt und in Anwendung; beruht ja doch zum Theil hierauf seine Wirkung als Anstrich auf Holz. Gewiß ist diese Wirkung darauf zurückzuführen, daß der Theer die niederen Organismen tödtet, weshalb er auch gegen Kartoffel- und Traubenkrankheit angewendet worden ist; freilich kann dabei die Kur schlimmere Folgen haben, als die Krankheit selbst. Mit Steinkohlentheer oder schwerem Theeröl behandelte Reben geben sehr unangenehm schmeckende Trauben und einen ähnlich behafteten Wein [2]).

E. Koch (D. R.-P. Nr. 14616 und 18637) will eine Mischung von Theer mit Gyps, Sand, Kalk, Kieselsäure oder Thonerdesilicaten als einen insectenvertilgenden Dünger, und zur Verhütung der Verwüstung durch Insecten bei Korn, anderen Sämereien und den Wurzeln des Weinstocks anwenden. Zur Desinfection von Latrinen &c. werden sehr häufig Theer oder Mischungen desselben mit anderen Stoffen angewendet. Sehr bekannt ist in England Macdougal's Desinfecting powder, in Deutschland Süvern's Desinfectionsmasse (100 Thle. gelöschter Kalk, 15 Thle. Steinkohlentheer, 15 Thle. Chlormagnesium [3]). Besser als rohen Theer selbst wäre es wohl jedenfalls, die in ihm enthaltenen specifisch antiseptischen Stoffe, wie Phenol und Naphtalin, anzuwenden.

Man kann zu den directen Verwendungen des Gastheers noch seine Verbrennung zu Lampenschwarz rechnen, wozu er sich aber lange nicht so gut eignet, wie die aus ihm destillirten Schweröle. Nach einem englischen Patente von Newton [4]) kann man Schwärze direct erhalten, wenn man 200 Pfd. gelöschten Kalk mit 160 Pfd. Gastheer mischt, 18 Pfd. Alaun zusetzt und den homogenen Teig bei Luftabschluß in irdenen Tiegeln oder eisernen Cylindern, ähnlich wie bei der Fabrikation der Knochenkohle, stark erhitzt; das Product muß ebenfalls bei Luftabschluß erkalten und wird dann fein gemahlen. Durch Abänderung des Verhältnisses zwischen Theer und Kalk lassen sich alle Nüancen zwischen Braun und Grau darstellen.

---

[1]) Gesundheits-Ingenieur 1886, S. 434. [2]) Cornu, Compt. rend. Oct. 2, 1882. [3]) Dingl. Journ. 187, 438; Deutsche Ind.-Ztg. 1869, S. 506; Wagner's Jahresber. 1868, S. 606; 1869, S. 514; 1871, S. 703; 1872, S. 626. [4]) Von 1854. Dingl. Journ. 136, 398.

Genauer beschrieben wird die Darstellung von Schwärze aus Theer von Repp[1]). Man verwendet den Theer zum Heizen von sechs Kesseln, 4,0 m lang, 0,65 m im Durchmesser, welche zusammen eine achtpferdige Dampfmaschine treiben. Der Theer wird vor jedem Dampfkessel in Behälter, die jeder zwei Fässer enthalten, entleert. Hinter jedem Kessel steht ein „Ofen“, in welchem die von dem vorn brennenden Theere entwickelten Schwärzgase, welche sich auf ihrem Wege unter dem Kessel allmälig abgekühlt haben, die in ihnen enthaltenen Rußtheile auf vertical und horizontal angebrachten, den Ofen in verschiedene Gefächer theilenden Blechen absetzen. Die leichtesten Schwärzetheilchen setzen sich im obersten Theile des Ofens ab, der nicht so oft entleert zu werden braucht, wie die mittleren und unteren Gefächer, welche die meiste Schwärze enthalten und sogleich nach dem Abbrennen des Theers ihres Gehaltes entleert werden, worauf man den Theerbehälter sogleich wieder von Neuem füllt. Der Betrieb dauert abwechselnd je sechs Stunden, und zwar gleichzeitig in drei Oefen, so daß immer genügend Dampf vorhanden ist. Im Feuerraume hinterbleibt ein Rückstand von feinem Koks.

Die „Oefen“ sind gehörig verankert und mit Eisenplatten bedeckt; sie sind 4 m im Ganzen hoch, wovon 1 m über das Dach ins Freie reicht, so daß sie oben abgekühlt werden. Sie sind unten durch eine eiserne Thür, außen durch eine eiserne Treppe zugänglich.

Die Schwärze wird zum kleineren Theile unvermischt gelassen, zum größeren mit feinem, auf einem Kollergang gemahlenen und gesiebten Torf gemengt, ehe sie in den Handel kommt. Der Dampf zum Betriebe der Torfmühle, der Fässerfabrikation ꝛc. wird durch die Kessel selbst geliefert und in der vorerwähnten achtpferdigen Maschine verwendet. Die Anlagekosten belaufen sich auf 8000 bis 9000 Mark. Das Product findet Verwendung in der Fabrikation von Farben, Wichsen, Ofenschwärze ꝛc.

Thenius[2]) beschreibt mehrere Rußöfen mit Condensationskammern, sämmtlich sehr einfacher Art, bestimmt zur Verbrennung von Theeröl, Pech ꝛc. Der Ofen für „Rußöl“ besteht aus einer eisernen Platte, welche durch eine besondere kleine Feuerung von unten stets glühend erhalten wird; sie bildet den Boden einer gemauerten Kammer, und auf sie tropft fortwährend das Rußöl aus einem Behälter in feinem Strahle ein, während durch die seitlich angebrachte Thür mit kleinen Oeffnungen Luft zur Verbrennung eintritt. Der gebildete Rauch zieht sich in vier gemauerte Kammern, welche zuletzt in einen Schornstein ausmünden. Wenn das zur Zersetzung bestimmte Oel verbraucht ist, läßt man den Ofen einige Tage lang ruhig stehen, und öffnet dann die vier Kammern vermittelst dazu angebrachter Fenster. In der letzten (dem Schornstein zunächst) findet sich der feinste Ruß (für Lithographen), in der dritten der nächst feine (für Buchdruckerschwärze), in der zweiten und ersteren gröberer Ruß, welcher gut gesiebt als gewöhnlicher Flammruß verkauft wird. Die beste Sorte wird auch noch weiter raffinirt (für Papierfabrikanten, Tuschfabrikanten, Lithographen) durch Aus-

[1]) Chemiker-Zeitung 1878, S. 222. [2]) Die technische Verwendung des Steinkohlentheers, S. 132 ff.

glühen in Eisenblechkapseln, deren Deckel mit Lehm verstrichen ist. Man muß sie in einem gut ziehenden Ofen einige Zeit erhitzen, bis sämmtliche empyreumatische Oele entfernt sind und der Ruß geruchlos zurückbleibt, darf aber die Kapseln erst nach einigen Tagen Erkaltens öffnen, weil der Ruß sehr langsam auskühlt und bei vorzeitigem Oeffnen sich entzünden würde. Dies ist „halbcalcinirter Oelruß“; der „ganz calcinirte“ wird erhalten, indem man den ersteren noch einmal in frischen Kapseln ausglüht und wie oben behandelt. Man soll aus 400 kg Rußöl (d. i. schweres Steinkohlentheeröl) etwa 20 kg feinsten Ruß, 30 kg der zweiten und 20 kg der dritten und vierten Sorte erhalten. Auf der gußeisernen Platte verbleibt ein koksartiger Rückstand, welcher abgeschlagen wird und als Brennmaterial dient.

In England calcinirt man den Ruß dadurch, daß man ein wenig davon in eine kreisförmige Eisenpfanne, etwa 67 cm weit und ebenso tief, giebt, ihn mit einem rothglühenden Eisen anzündet und von Zeit zu Zeit, so wie die Verbrennung fortschreitet, mehr Ruß zugiebt. Wenn die Pfanne voll ist und aufgehört hat zu rauchen, so wird der Deckel aufgesetzt und der Inhalt abkühlen gelassen. Der Verlust hierbei beträgt etwa 25 Proc. Die Arbeit sollte in einem geschlossenen, gut ventilirten Raume vorgenommen werden.

J. Brönner[1]) verbrannte sämmtliche Abfallproducte von der Theerdestillation unter einem speciell dazu construirten, sehr complicirten Dampfkessel und trieb die Verbrennungsproducte vermittelst eines Ventilators von 2 m Durchmesser durch lange, mit eingeschliffenen Bodenschiebern versehene Gänge in eine große Rußkammer. Die Schieber dienten zu beliebiger Zufuhr von Luft, um je nach ihrer Stellung verschiedene Qualitäten von Ruß für alle technischen Zwecke darzustellen, z. B. fetten für Wachstuchfabriken &c., sogenannten calcinirten für Glanzleder, Gummiwaaren und Buchdruckfarben aller Sorten.

Der aus den Kaminen von Rußöfen entweichende Rauch ist ziemlich belästigend; man sollte daher den Weg der Gase so lang machen, daß wenigstens aller Ruß gut verdichtet wird. In einer englischen Fabrik ist ein Verdichtungsapparat von 45 m Länge, mit derartig eingerichteten Scheidewänden, daß die Gase einen Weg von 150 m zurücklegen müssen, worauf sie durch ein Feuer streichen, um hier völlig zu verbrennen.

Statt der Kammern aus Mauerwerk soll man zuweilen die Verdichtung des Rauches in großen Leinwandsäcken vornehmen, welche durch kupferne oder eiserne Röhren mit einander verbunden und am Boden mit einer kupfernen Kappe und Entleerungsklappe versehen sind.

Da frischer Ruß sich zuweilen an der Luft von selbst entzündet, so sollte man die Kammern stets gehörig abkühlen lassen, ehe man sie behufs der Entleerung öffnet.

Thalwitzer (D. R.-P. Nr. 9426 und 13 691) stellt Lampenschwarz mit Hülfe von rotirenden, durch Wasser gekühlten Metallscheiben über mit Oel gespeisten Lampen dar, wobei der sich ansetzende Ruß durch Schieber entfernt wird.

---

[1]) Freundliche Mittheilung desselben.

Die färbende Kraft des Rußes ist um so größer, je besser er von theerigen Substanzen befreit worden ist. Runge[1]) prüft ihn, indem er 1 Thl. Ruß mit 2 Thln. Alkohol und 24 Thln. Gummiwasser (aus 2 Thln. Gummi arabicum dargestellt) mischt, etwas von der Mischung mit einem trockenen Pinsel aufnimmt, den Pinsel mit der Farbe zusammen abwägt und damit auf in Vierecke getheiltem Papiere malt. Die Färbekraft des Rußes entspricht dem Gewicht der Farbe und der Anzahl der geschwärzten Vierecke.

Druckerschwärze aus Theer stellen Wilhelm und Bohnstadt[2]) nach folgendem Verfahren her. Steinkohlentheer wird mit 6 bis 15 Proc. Colophonium und 10 Proc. Paraffinöl versetzt und durchgeseiht, die Masse zur Zerstörung des Geruches mit Chlorkali oder Chlorkalk und Salzsäure behandelt und der Firniß mit 20 bis 25 Proc. Glycerin und 12 bis 18 Proc. Ruß, für feinere Nüancen noch mit einer dunklen Anilinfarbe versetzt. Oder man erhitzt den Theer zuerst mit $2^1/_2$ bis 3 Proc. Schwefelsäure, neutralisirt mit Soda, behandelt wie oben mit Chlor und vermischt den Firniß mit $2^1/_2$ bis 3 Proc. Schweineschmalz und 4 bis 5 Proc. Glycerin oder mit 8 bis 10 Proc. Seife. Dann kann man noch $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ Proc. Ruß und Blauholzextract mit Kaliumchromat, Alaun oder Weinstein zusetzen.

Zur Agglomerirung von Steinkohlen- oder Koksklein (Briquettes, Péras) wird wohl selten mehr Theer, sondern meist Theerpech genommen, welcher Artikel (im 6. Cap.) hierüber nachzusehen ist; doch scheint an einigen Orten noch roher Theer hierzu benutzt zu werden.

Steinkohlentheer wird in bedeutender Menge in dem basischen Stahlproceß von Thomas und Gilchrist zur Darstellung des basischen Futters der Converter verwendet.

Verbrennung von Theer zu Heizzwecken.

Wo alle anderweitigen Verwendungen nicht hinreichen, um einen genügenden Abzug für den Theer hervorzubringen, muß man ihn verbrennen, und zwar geschieht dies meist zur Heizung der Gasretorten selbst. Man schlug früher seinen Verbrennungswerth auf das Doppelte von dem von Koks an, was jedenfalls stark übertrieben ist, wie wir am Ende dieses Capitels sehen werden. Diese Verwendungsart des Theers ist stets die einzig thunliche da gewesen, wo die Entfernung der Gasfabrik von einer Theerdestillation zu groß und andere Verwendungen zu unbedeutend waren; aber während des letzten großen Sinkens der Preise ist die Verbrennung des Theers zur Heizung der Retorten selbst in einigen der großen Mittelpunkte der Industrie vorgekommen, wo man dies sonst für lächerliche Verschwendung gehalten hätte. Wir müssen daher diesen Gegenstand ausführlicher behandeln.

---

[1]) Grundriß der Chemie, 1842, I, S. 65; citirt nach Schultz, Steinkohlentheer, 2. Aufl., I, S. 91. [2]) D. R.-P. Nr. 12 282 vom 25. Decbr. 1879 und Nr. 12 286 vom 6. Januar 1880.

Am einfachsten verbrennt man den Theer, indem man ihn mit Koks mischt. W. Bäcker[1]) läßt ihn in den Feuerraum etwa 40 cm unter die Oberfläche der Koks einlaufen, und findet, daß man dann 1 Gew.-Thl. Theer auf 4 Thle. Koks verbrennen kann. In England wird dieses System ebenfalls angewendet, doch verwendet man dort bedeutend weniger Theer im Verhältniß zum Koks, nämlich nach Trewby, dem Director der riesigen Werke zu Beckton, 5 Gallonen Theer (= circa 25 kg) pro Tonne Koks (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 563). Auch Wright (ebendas.) hält dieses System für das für Gasfabriken geeignetste.

Wir werden nun einige der zweckmäßigsten Einrichtungen zur Verbrennung des Theers beschreiben, die ebenso für alle flüssigen oder leicht zu verflüssigenden Producte der Theerdestillation passen, welche man sonst nicht gut anders verwerthen kann, wie es zuweilen mit dem Schweröl der Fall ist; ebenso für Petroleumrückstände u. dgl. Wir entlehnen daher auch unsere Beschreibungen theilweise von solchen Orten, wo bisher kein Theer, sondern z. B. Petroleumrückstände verbrannt werden.

Daß dieser Gegenstand neuerdings größere Wichtigkeit gewonnen hat, zeigt sich am besten durch die große Anzahl von Patenten, welche darüber in den letzten Jahren entnommen worden sind; aber wir werden uns wesentlich mit der Beschreibung von solchen Apparaten beschäftigen, welche von competenten Beobachtern in Thätigkeit gesehen worden sind.

Schon im Jahre 1862[2]) wurden in Nordamerika Patente von Bibley, Shaw und Linton für die Verwendung von flüssigen Brennstoffen entnommen; 1864 wurde ein Apparat von Richardson in Woolwich probirt. Aydon und Schpakowsky erfanden 1865 Verfahren zur Injection solchen Brennstoffes im Zustande von Sprühregen, wobei der erstere Wasserdampf, der zweite gepreßte Luft anwendete. 1867 construirte auf Wunsch von Napoleon III. H. St. Claire-Deville einen Apparat, der sich aber bei der praktischen Probe in Rußland als unbrauchbar erwies. Ein brauchbarerer Brenner wurde 1869 von Audouin, und andere, noch jetzt im Gebrauch stehende Brenner von 1870 ab in Süd-Rußland erfunden.

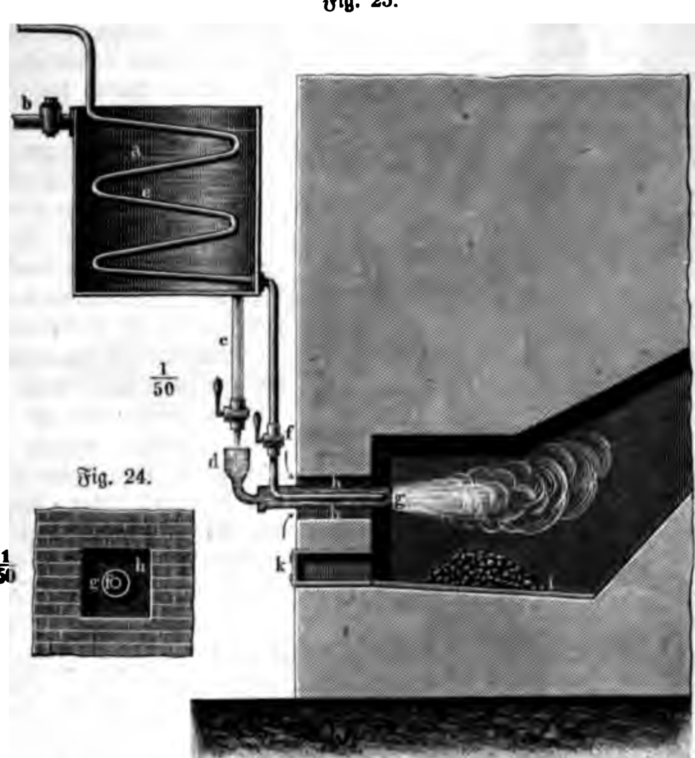
Das einfache Verfahren, Theer in einen heißen Feuerherd eintropfen zu lassen, ist sehr wenig zufriedenstellend; die Verbrennung ist sehr unvollkommen, und in Folge davon entweichen dichte schwarze Rauchsäulen, wie man sie auch wirklich über den primitiven Tatarendestillationen in Baku hängen sieht; zugleich entsteht ein sehr unangenehmer Geruch nach unvollständig verbranntem Theer (resp. Petroleum). Diese Nachtheile müssen durch besondere Maßregeln vermieden werden. Wir zählen im Folgenden nur die wichtigeren der vielen hierfür erfundenen Apparate auf.

Ein ziemlich gut functionirender Apparat zur Verbrennung von Theer, den ich in einer großen englischen Fabrik sah, ist in Fig. 23 und 24 veranschaulicht. Es bedeutet hier *a* einen eisernen Behälter für Schweröl, in welchen das letztere

[1]) Journ. f. Gasbel. 29, 338. [2]) Redwood, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 78.

durch den Hahn *b* einläuft, welchen man am besten mit einem Schwimmer zur automatischen Regulirung verbindet, so daß das Gefäß stets auf demselben Niveau gefüllt bleibt und das Oel in ganz gleichbleibendem Strahle unten durch das gleichfalls mit Hahn versehene Rohr *c* abläuft. Es läuft in offenem Strahle (damit man etwaige Verstopfungen rc. sofort bemerken kann) in den Trichter *d* und aus diesem in ein horizontales Eisenrohr, welches sich im Inneren des Verbrennungsraumes bei *g* öffnet. Im Centrum des Oelrohrs liegt ein Dampfrohr *f*, welches zuerst als Schlange *e* durch das Oelgefäß *a* hindurchgeht und

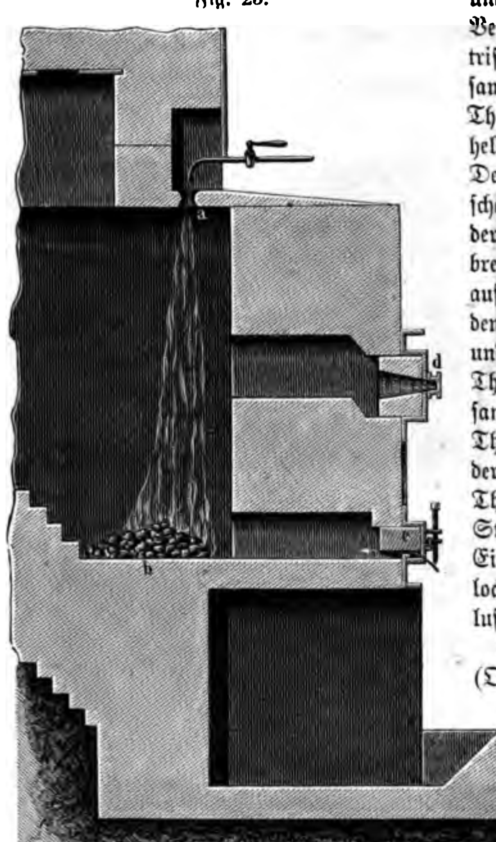
Fig. 23.



dessen Inhalt stets flüssig erhält; ein Hahn gestattet genaue Regulirung des Dampfstrahles. Der letztere, indem er im Centrum des Oelrohrs ausströmt, zerstäubt das ausfließende Oel in die feinsten Tröpfchen, und reißt zugleich durch den offenen Raum *h* um das Rohr *g* herum die zur Verbrennung nöthige Luft mit in den Ofen hinein, da er ja injectorartig wirken muß. Hierdurch werden die Oeltröpfchen in die innigste Mischung mit Luft gebracht und fast momentan verbrannt; ein wenig fällt jedoch auf die den Boden bedeckende Platte *i*, wo es in Koks übergeht, der von Zeit zu Zeit durch *k* ausgeräumt wird.

Eine Verbrennungsvorrichtung ohne Dampfstrahl nach Liegel[1]) ist in Fig. 25 dargestellt. Der Theer tropft durch die Oeffnung *a* (3 cm weit) auf die 1,60 m darunter befindliche Platte *b*, welche sich durch die Vorderwand fortsetzt und dort durch eine kleine Thür *c* geschlossen ist. In dieser ist ein auf seiner Gleitfläche sich luftdicht bewegender Schieber angebracht, welcher durch eine Schraube regulirt werden kann, und unter welchem die Luft zur Verbrennung einströmt. Diese trifft zuerst auf die sich auf *b* ansammelnde Lage von glühendem Theerkoks, welcher dadurch zu hellgrauer Asche verbrannt wird. Der Theer kommt zum Theil schon durch die strahlende Hitze der Feuerungswände zur Verbrennung; der größere Theil fällt auf den auf der Sohle brennenden Theerkoks, breitet sich aus und trifft dort mit der durch den Thürschlitz einströmenden Luft zusammen. Das Auflockern des Theerkoks und das Herausschaffen der Asche geschieht durch die kleine Thür *c*, welche etwa alle halbe Stunde geöffnet werden muß. Eine zweite Thür *d* mit Schauloch ist etwas höher, ebenfalls luftdicht verschließbar, angebracht.

Fig. 25.



Das Ausströmen des Theers (Oeles) kann auch durch einen sogenannten Spritzhahn regulirt werden, wie derselbe[2]) in Fig. 26 dargestellt ist. Der verticale Ansatz *a* desselben wird an das Theerzulaufrohr angeschraubt. Das der Ofenwand zugekehrte Ende ist mit einer Kappe *b* versehen, in welcher sich eine 1,5 bis 2 mm weite Oeffnung befindet. Das andere horizontale Ende *c* ist als Stopfbüchse construirt und mit einer ziemlich langen Schraube *d* geschlossen, die einer in der Axe liegenden horizontalen Nadel *e* als Führung dient. Das nach außen vorstehende Ende der Nadel ist mit einem Rädchen *f* versehen und mittelst

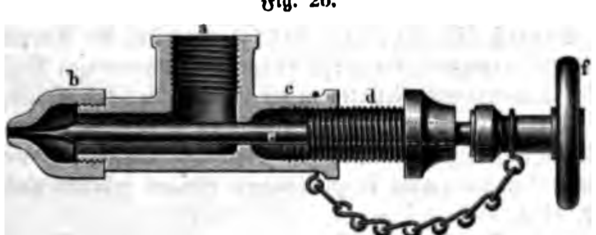
[1]) Nach Schilling, Handbuch der Gasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 325.
[2]) Schilling, a. a. O., S. 324.

eines Kettchens festgehalten; die in der Spritzöffnung spielende Nadel dient dazu, den Theerstrahl zu reguliren, ganz abzuschließen und erforderlichen Falles die Oeffnung zu reinigen. Der Apparat wird so angebracht, daß er in den Ofen hineinragt, aber zwischen sich und der Vorderwand desselben noch einen geringen Spielraum läßt, so daß man vor der Oeffnung noch einen Schieber anbringen kann.

Man soll (bei Gasretortenfeuerung) auf dem Herde eine 10 cm hohe Lage glühenden Theerkoks erhalten, welche alle halbe oder dreiviertel Stunden durchgestoßen oder gewendet werden muß. Der Herd selbst soll stets trocken bleiben; sonst ist zu viel Theer zugelaufen oder der Luftschieber zu wenig geöffnet. Beim Anfeuern bringt man auf dem Herde etwas Holz in Brand und läßt gleich Theer zulaufen.

H. T. Litchfield und D. Renshaw (D. R.-P. Nr. 17 659) geben ein eigenthümliches Mundstück an, um eine Mischung der brennbaren Flüssigkeit mit Luft und Dampf in der Art einzublasen, daß ein convergirender Strudel entsteht, welcher die Flüssigkeit und die Luft innig mit einander mischt.

Fig. 26.



Ein anderer, augenscheinlich mehr für Petroleum bestimmter Mischapparat ist von der Boston Petroleum Heating Company patentirt worden (D. R.-P. Nr. 21 648).

O. D. Orvis (D. R.-P. Nr. 28 017) patentirt einen Apparat, dessen wesentlichste Neuerung aus einer an dem inneren Ende des Eintrittsrohrs angebrachten Retorte besteht, in der die weniger flüchtigen Theile der eingeblasenen Flüssigkeit sich ansammeln und durch die Hitze des Feuers zur Verdampfung gebracht werden; ferner aus einem horizontalen Mundstück, durch welches der gemischte Strom von Wasserdampf, Kohlenwasserstoffen und Luft in flachem Strahle austritt [1]).

R. B. Avery (E. P. Nr. 5795, 1883) bringt an dem Oelspeiserohr eine Anzahl von durchlöcherten Scheiben an, mit allmälig zunehmender Feinheit der Lochung, um das Oel zu „atomisiren", ehe er in das Dampfrohr eintritt.

J. H. Selwyn (D. R.-P. Nr. 30 269) verbrennt flüssige Kohlenwasserstoffe zusammen mit Wassergas oder Wasserdampf in Gegenwart einer Substanz,

---

[1]) Dieser Apparat ist mit einer Anzahl von anderen in Dingler's Journal 258, 418 und in Wagner's (Fischer's) Jahresb. 1885, S. 1313 bis 1318 beschrieben und abgebildet.

welche zugleich Kohlenstoff und Eisen enthält, wozu er Graphit vorzieht und einen besonderen Ofen vorschreibt.

J. Leede und G. H. Duray (E. P. Nr. 1864, von 1884) mischen die flüssigen Kohlenwasserstoffe mit erdigen Substanzen und beschreiben besondere Apparate zur Zufuhr, Entzündung und Verbrennung dieser Art von künstlichem Brennstoff.

J. D. Bodwell braucht eine geschlossene Kammer mit an den Seiten sich abwärts neigenden Zwischenwänden; das Oel oder der Theer tropft von einer zur anderen und verbrennt auf dem Wege (vergl. Nobel's Etagenbrenner weiter unten).

H. de Bray und E. D. Rosetti (D. R.-P. Nr. 31 962) bringen an dem Scheitel des Feuerrohres eines gewöhnlichen Dampfkessels mit Innenfeuerung eine Retorte an, in welche Oel oder Theer einfließt; eine Röhre leitet das Oel und die Gase in einen Behälter auf dem Roste, in welchen auch ein Strom gepreßter Luft einmündet. Ein dem etwas ähnlicher Apparat ist von P. Tarbutt patentirt worden (E. P. Nr. 14 269, 1883 und 5599, 1886).

J. Buffet (D. R.-P. Nr. 30 995) verwendet den Wasserdampf erst zur Vorwärmung des Oels, und darauf zu dessen Verwandlung in einen Sprühregen.

E. C. Burgeß (D. R.-P. Nr. 29 614) vermeidet die Anwendung eines Dampfkessels zur Erzeugung des zur Verstäubung nothwendigen Wasserdampfes, indem er eine Schlange und Retorten in der Feuerbüchse selbst anbringt.

J. B. Archer (E. P. Nr. 6347, 1886) patentirt einen Apparat zur Heizung von Dampfkesseln mittelst flüssiger Kohlenwasserstoffe, bei welchem diese nicht zerstäubt, sondern vorher in gasförmigen Zustand gebracht werden (Dingl. Journ. **262**, 370).

William de St. Martin (D. R.-P. Nr. 36 134) läßt Mineralöl in eine glühende Retorte eintropfen, in der es zugleich mit Wasserdampf zersetzt wird; die entstehenden Gase werden durch eine archimedische Schraube mit einander vermischt, ehe sie zur Verbrennung kommen.

W. Horn (D. R.-P. Nr. 36 403) hängt an Stelle der Feuerthür einen Kasten ein, der mit einer Einlaufrinne und Vertheilungsschale für den Theer &c. versehen ist.

F. Mörth (D. R.-P. Nr. 38 166) benutzt überhitzten Wasserdampf zur Zerstäubung.

J. Key (Engineering 1886, p. 450; Dingl. Journ. **263**, 240) will ohne gepreßte Luft oder Dampf einfach mit Filtriren des Theers vor der Verbrennung auskommen.

Westphal's Naphtabrenner [1]) ist für Schmiedefeuer bestimmt, und soll seinem Zwecke sehr gut entsprechen. Bei diesem strömt das flüssige Brennmaterial aus einer Gruppe von ringförmigen Spalten aus und wird durch comprimirte Luft zerstäubt. Diese Dunstwolke wird entzündet und die sehr mächtige und heiße Flamme wird durch einen Schnabel auf den zu erhitzenden Gegenstand gerichtet. Diese Vorrichtung geht gut mit Petroleumrückständen, und dürfte

[1]) Dingl. Journ. **263**, 373.

sich auch für Kreosotöl eignen, aber weniger für Theer, welcher die Spalte leicht verstopfen wird.

Wir wollen nun zwei größere Arbeiten der letzten Jahre über diesen Gegenstand im Zusammenhange besprechen, nämlich die Beschreibungen der Verbrennung von Petroleumrückständen in Baku (wo sie thatsächlich das einzig zugängliche Brennmaterial bilden), welche von B. Redwood[1]) und C. Engler[2]) gegeben worden sind. Nach Engler bilden diese Rückstände, von den tatarischen Arbeitern „Massud“ und von den Russen „Astatki“ genannt, 55 bis 60 Proc. des Rohpetroleums. Ein Theil davon wird zur Schmierölfabrikation verwendet; aber weit mehr wird verbrannt, zum Theil in den Fabriken zur Destillation und Dampferzeugung, zum Theil zur Heizung von Dampfschiffen und Locomotiven auf weite Entfernungen, auf dem Kaspischen und Schwarzen Meere, der Wolga, der transkaspischen und transkaukasischen Bahn u. s. f.

Fig. 27.

Fig. 28.

Fig. 29.

Fig. 30.

Der Heizwerth der Rückstände beträgt nahezu das Doppelte von dem der Steinkohle. Gewöhnliche Brenner geben 12fache Verdampfung, Brenner bester Construction bis 15 kg Dampf auf 1 kg Rückstände. Für die Destillation von 100 Thln. Rohnaphta auf Kerosin werden 3 bis 4 Thle. Rückstände verbraucht.

Der Rückstandsbrenner, dort „Forsunka“ genannt, der besonders von der Firma O. K. Lenz in Baku eingeführt und verbessert worden ist, kommt in sehr verschiedenartiger Form zur Anwendung, stets aber in der Art, daß die Zerstäubung des Oels durch gespannten Wasserdampf stattfindet; Zerstäubung durch comprimirte Luft hat sich nicht bewährt (vergl. jedoch Nobel's Etagenbrenner, weiter unten). Die frei zutretende Luft reicht zur Verbrennung vollkommen aus, und schon dabei können Flammentemperaturen erzeugt werden, welche Schmiedeeisen zur Schmelzung bringen. Daher müssen auch Kesselböden, Heizröhren u. s. w. vor zu unmittelbarer Berührung mit der Flamme der Forsunka geschützt werden.

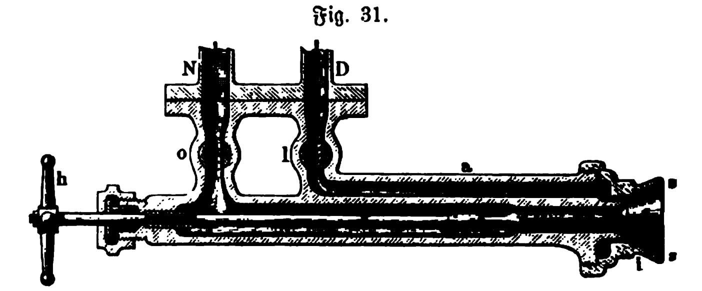
Fig. 27 bis 30 zeigt eine in Baku viel verwendete Forsunka. Sie besteht aus dem Eisenrohre *D*, 26 mm im Lichten weit, das an seinem vorderen Ende platt geschlagen ist, so daß nur noch ein etwa 0,5 bis 1 mm weiter Schlitz offen bleibt, durch welchen der durch dieses Rohr geleitete Wasserdampf hervordringen kann. Die Zuleitung des Oels erfolgt durch das Rohr *N*; das dicke Oel vertheilt sich in einem napfartigen Aufsatz, um am vordersten Ende über den Dampfschlitz hinunter zu fließen, durch den ausströmenden Dampf aufs Feinste vertheilt und dann verbrannt zu werden. Je nachdem man der Röhre *D* die Form von

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 78. [2]) Dingl. Journ. 1886, 260, 440.

Fig. 28, 29 oder 30 (a. v. S.) ertheilt, nimmt die entstehende Flamme eine mehr spitze, breite oder in der Mitte liegende Form an.

Die in Fig. 31 abgebildete Forsunka, System Brandt, ähnelt dem in Fig. 26 abgebildeten „Spritzhahn“. Durch das messingene Gußstück *a* gehen

Fig. 31.



Röhren *b* und *m* hindurch, *b* für das bei *N* eintretende *N*, *m* für den bei *D* zutretenden Wasserdampf. Das Oel tritt durch einen ringförmigen, mittelst des Kegels *f* von dem Griffe *h* und der Spindel *g* aus zu verstellenden Schlitz aus, während der Dampf durch einen mit diesem concentrischen Schlitz entweicht. Zwischen dem Kegel *f* und dem ebenfalls verstellbaren Mundstück *i* vermischen sich beide und treten bei *s* als feiner Strahlenbüschel aus, welcher angezündet wird. Die Regelung der Speisung mit Oel und Dampf erfolgt nicht mittelst der Hähne *o* und *l*, welche beim Gebrauch des Brenners vollständig geöffnet sind, sondern durch Verstellung des Kegels *f*.

Die Anordnung eines solchen Brenners in einem gewöhnlichen Cornwall-Dampfkessel zeigt Fig. 32 und 33. Das Oel läuft aus dem Behälter *R* durch

Fig. 32.

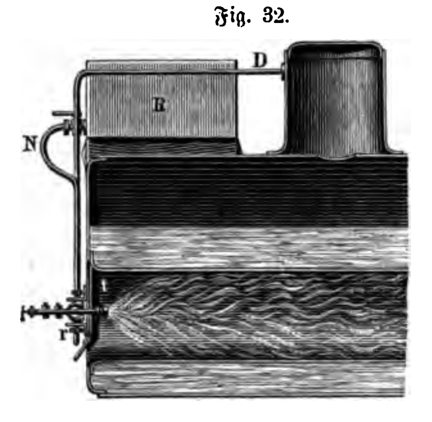
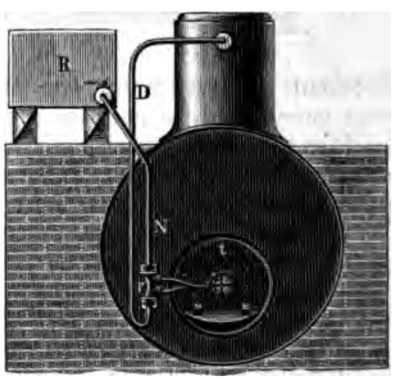


Fig. 33.



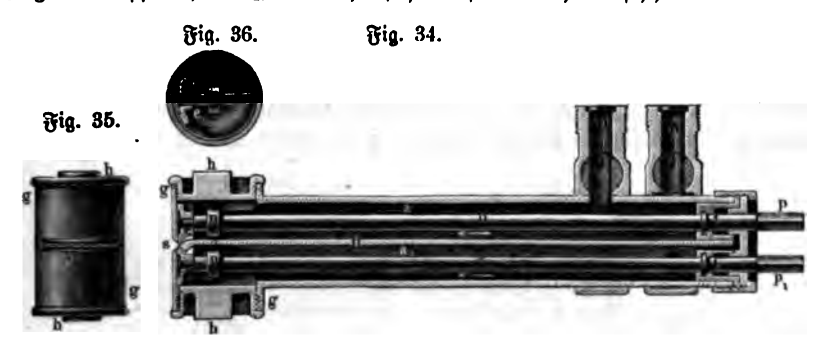
das Rohr *N* in den Brenner, während der Dampf aus dem Dome *D* des Kessels ebendahin geleitet wird. Bei *r* ist der ganze Brenner in wagerechter Ebene drehbar, so daß er also bei Drehung um etwa 90° aus der Thür *t* heraustritt. Um Explosionen unmöglich zu machen, geschieht die Entflammung in letzterer Stel-

lung, also vor Einführung in den Feuerungsraum. Die nöthige Luft tritt durch die Löcher der Thür *t*, sowie durch eine mittelst Klappe zu stellende größere Oeffnung zu.

Die Lenz'sche Forsunka zeigt Fig. 34 bis 36. Sie besteht aus dem messingenen Doppelrohre $a a_1$, an welches sich einerseits die cylindrische, oben und unten

Fig. 36. Fig. 34.

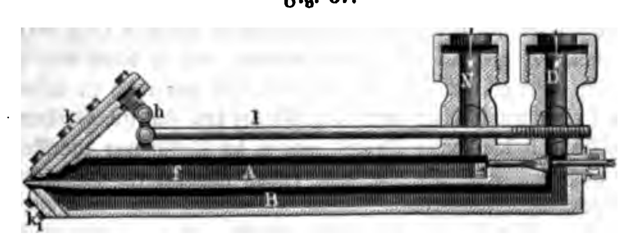
Fig. 35.



mit Schraubendeckel *h* verschließbare Mischkammer *g* anschließt; die drehbaren, mittelst Schlüssels bei *p* und p_1 verstellbaren Stangen *o* laufen bei *t* und *n* in festen Lagern und endigen in excentrisch angesetzten Zapfen (Fig. 36). Letztere greifen in halbcylindrisch geformte Gleitstücke *e* ein, so daß je nach Drehung bei *p* und p_1 und Stellung der excentrischen Zapfen diese Gleitstücke nach oben oder unten verschoben werden können, wobei sie der Zunge *b* mehr oder weniger nahe kommen und den Zufluß von Dampf und Oel genau regeln. Dieses tritt fein zerstäubt durch den wagerechten Schlitz *s*, welcher etwas weniger als zur Hälfte um die cylindrische Kammer *g* herumläuft, als Flammenbüschel aus. *D* und *N* sind Zuleitungsröhren für Dampf und Oel nach *a* und a_1. Dieser Brenner braucht pro Stunde und Pferd etwa 3 bis 3,5 kg Rückstände von 0,910 spec. Gew. und 140° Entzündungspunkt.

Fig. 37 zeigt den auf den Nobel'schen Werken theilweise verwendeten Brenner von Sandgren. Durch *N* und *D* treten Oel und Dampf in die durch

Fig. 37.



die Wand *f* in zwei Hälften getheilte Kammer *AB*. Die Ausströmung des Oels wird durch Verstellung der Mundstückplatte *k* mittelst Hebel *h* und Stange *l* während des Brennens geregelt; die Mundstückplatte k_1 für den Dampf wird von

vornherein festgestellt. Durch g kann zur Reinigung der Dampf nach Zurückziehung des Kegels m auch in die Abtheilung A geleitet werden.

Die Brenner für Locomotivkessel und andere Röhrenkessel müssen der Art sein, daß eine mehr vertheilte Flamme entsteht. Ein Brenner von Lenz für diesen Zweck ist in Fig. 38 bis 41 dargestellt. Er ähnelt sehr dem Lenz-Brenner, Fig. 34 bis 36, aber hier läuft der Schlitz s um die ganze Kammer g, soweit dieselbe nicht an dem Zuleitungsstück festsitzt, wodurch also ein ringförmiges Ausströmen des zerstäubten Oeles bewirkt wird. Hierfür müssen auch die Gleitstücke e und e_1 cylindrisch sein, also sich in der Kammer g nach Art eines Kolbens auf- und abwärts bewegen lassen. Dies erfolgt mittelst der Stangen o,

Fig. 38. Fig. 39.

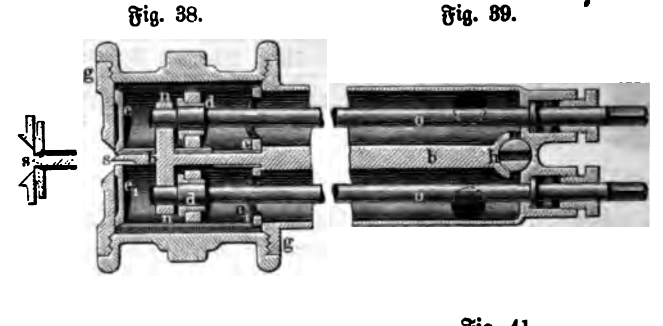
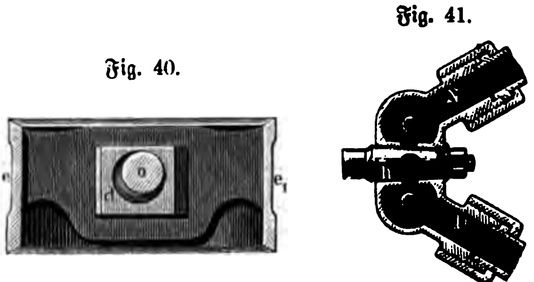


Fig. 40. Fig. 41.



welche in den mit der feststehenden Zunge b verbundenen Lagern n drehbar sind. Durch Drehung der auf o befindlichen excentrischen Ringe d (Fig. 40) können die Gleitstücke e und e_1 gehoben und gesenkt werden, um so durch den Schlitz bei s nach Belieben mehr oder weniger Dampf oder Oel austreten zu lassen. Fig. 41 giebt einen senkrechten Schnitt durch Fig. 39 bei den Zuleitungsröhren D und N. Durch den Hahn h kann man Dampf auch in die Oelkammer zur Reinigung des Brenners zulassen. Fig. 38 zeigt eine etwas abgeänderte Gestalt von Zunge und Mundstück des Brenners.

Fig. 42 und 43 zeigen einen Brandt'schen Brenner für Locomotivkessel. Die Brennerkammer ist durch die wagerechte Scheibe a in zwei ungleiche Räume getheilt, in deren unteren durch D Dampf, in den oberen durch N Oel eintritt. Durch schwache Drehung des Einsatzes d lassen sich die Oeffnungen i weiter oder enger stellen, und die Zuströmung des Oels somit genau regeln. Letzteres tritt

zwischen den Rippen *d* durch die Abtheilungen *e* und die Schlitze *f* radial aus, und wird durch den darunter ausströmenden Dampf zerstäubt.

Fig. 42. Fig. 43.

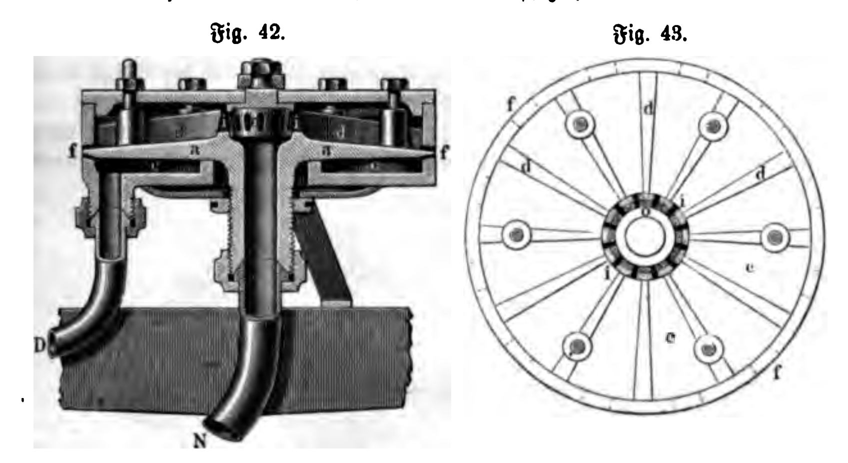


Fig. 44 zeigt denselben Brenner *l* in der Feuerbüchse eines Locomotivkessels inmitten des Rostes *k*. Dampf und Oel treten durch die Röhren *D* und *N* mit Regulirventilen *t* ein. Der Verbrauch an Rückstandsöl für Beförderung eines Zuges von 20 beladenen Wagen beträgt nach Brandt für 1 km etwa 10 kg.

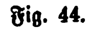
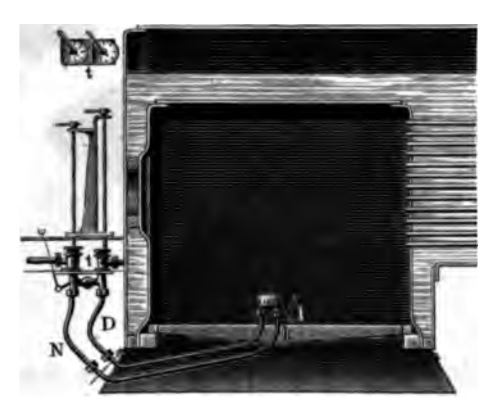


Fig. 44.

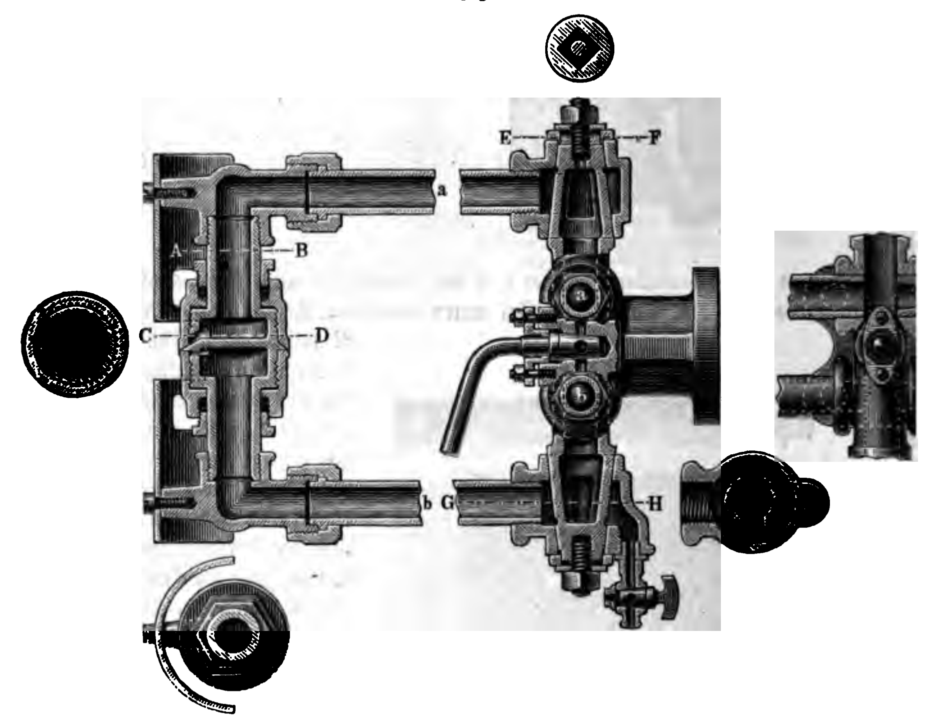


Engler hebt als Vorzüge der Forsunkafeuerung hervor: hohe Heizkraft, geringen Raum für Brennstoff-Vorrath und für die Feuerung selbst, leichte Bedienung und Regulirung und rauchfreie Verbrennung, wie er selbst bei Fabriksschornsteinen beobachten konnte. Weniger rauchfrei und geruchlos verbrennen die Rückstände in den Locomotivkesseln, immerhin aber mit weniger Geruch und Rauch als bei unseren Locomotiven. Hiergegen bemerkte Redwood bei der Fahrt auf denselben Bahnen zwar keinen Rauch, aber hin und wieder einen unangenehmen Geruch nach unvollständig verbranntem Petroleum.

Die nun zu erwähnenden Astatki-Brenner sind von Redwood (a. a. O.) beschrieben worden. In Kaufmann's Brenner (Fig. 45 a. f. S.), welcher von der russischen Regierung zur Verwendung in Torpedobooten angenommen worden ist, tritt das Oel bei *a*, der Dampf bei *b* ein; sie kommen bei *CD* zu-

sammen, wo sie durch einen mittelst zwei Schrauben gestellten Spalt entweichen und zerstäubt werden. Die intensiv heiße Stichflamme muß durch feuerfeste Schirmwände von der unmittelbaren Berührung der Kesselwände abgehalten werden. Das laute Geräusch des Gebläses bei diesem Apparate ist unangenehm; trotzdem sind über 100 Dampfer auf dem Kaspischen Meere und der Wolga damit versehen. Natürlich braucht man keine Heizer und Kohlenschaufler, sondern nur einen Wärter, dessen Schuldigkeit es ist, von Zeit zu Zeit das Manometer nachzusehen und die Zufuhr von Dampf und Astatki dem entsprechend zu reguliren.

Fig. 45.

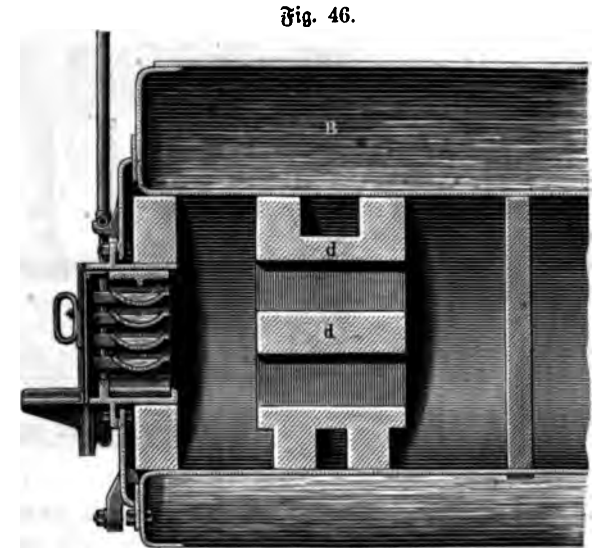


Für den Beginn muß man natürlich den Dampf zum Betriebe des Gebläses einem kleinen Hülfskessel entnehmen, oder den Kessel mit einem gewöhnlichen Holz- oder Kohlenfeuer anheizen.

Da die Zerstäubung mittelst eines Dampfstrahles gewisse Uebelstände hat, so haben Gebrüder Nobel einen von diesen Einwürfen freien Apparat construirt (Fig. 46 bis 48). Fig. 46 ist ein Verticalschnitt, Fig. 48 (a. S. 162) ein Horizontalschnitt und Fig. 47 (a. S. 162) ein Aufriß der Kesselfront (weitere Einzelheiten werden von Redwood a. a. O. gegeben). Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer Anzahl von über einander gestellten Becken an der Vorderseite des Feuerraumes. Das brennende Oel fließt von dem obersten allmälig nach dem untersten; dabei tritt Luft zwischen den Becken und durch die

Oeffnungen *cc* ein, und die Richtung der Flamme wird durch die feuerfesten erchen *dd* bestimmt. Mit diesem Apparate kann man 14,5 kg Wasser auf

Fig. 46.



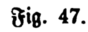
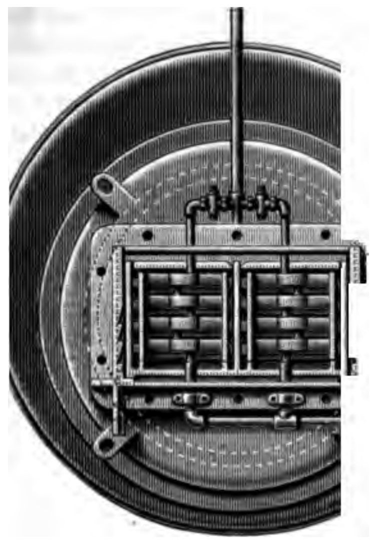
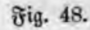


Fig. 47.



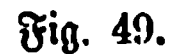
1 kg Afstatki verdampfen, während man bei der Zerstäubungsmethode nur auf 12 kg Dampf kommt. Höchst bemerkenswerthe Resultate sind mit diesem Brenner für hüttenmännische Zwecke erzielt worden. Man kann damit Schmiedeeisen schmelzen u. somit Hufeisen, Schraubenschlüssel, Zahnräder und andere Gegenstände aus weichem Eisen leicht und billig durch Gießen in Formen darstellen, ohne Erhitzung der Verbrennungsluft. Wollte man letztere anwenden, so würde man unzweifelhaft auf noch höhere Temperaturen kommen; aber die Schwierigkeit, hinreichend feuerfestes terial zum Bau der Oefen zu bekommen, ist Versuchen in dieser Richtung erlich. Das Fehlen von Phosphor und Schwefel in diesem Brennstoff ist

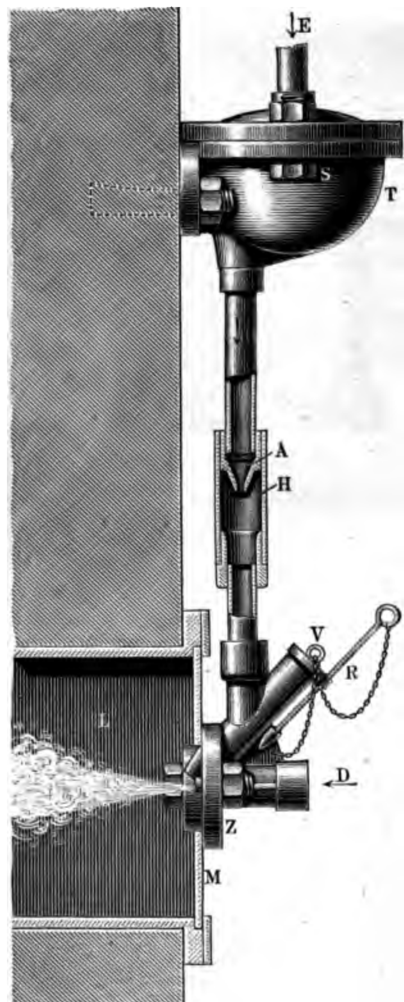
ein großer Vortheil für metallurgische Zwecke. Der Preis des Astatki war 1881 in Baku $2\frac{1}{2}$ Mark pro Tonne, oder etwa 8 Mark pro Tonne zu Tsaritsin an


Fig. 48.

der Wolga; es wird in Moskau stark verwendet und geht bis Stockholm und Teheran.

In Bezug auf die Verwendung dieses Brennstoffs für Dampfschiffe muß man die Raumersparniß für den Vorrath und die geringe Arbeit und Zeit für das Einnehmen im Hafen in Betracht ziehen. Bei den jetzigen Preisen für Steinkohlentheer wäre es vielleicht thunlich, denselben außerhalb der Gasfabriken in ähnlicher Weise wie das Astatki zu verwenden, in Fällen, wo die Erzeugung sehr großer Hitze oder Raumersparniß in erster Linie stehen.


Fig. 49.



Wir erwähnen schließlich Körting's Dampf-Zerstäubungsapparat (Dingl. Journ. 260, 411), Fig. 49. Derselbe ist ganz aus Eisen, und daher sehr dauerhaft und billig (60 Mk.). Die specielle Art der Dampfzufuhr soll es hindern, daß irgend welcher Theer abtropft. Die Speisung mit Theer wird durch das mehr oder weniger ausgebohrte Mundstück *D* regulirt, das sich nicht leicht verstopft, da der Seiher *T* und das Sieb *S* die Verunreinigungen zurückhalten; auch kann man es leicht für gelegentliche Reinigung zugänglich machen, indem man die Kappe *H* hinaufschiebt. Der Zerstäuber selbst läßt sich jeden Augenblick mittelst der Nadel *R* nach Aufhebung des Deckels *V* reinigen. Der Dampfstrahl saugt Luft durch die Feuerbüchse *L* mit großer Energie, und die Schieber *M*

dienen zur Regulirung davon. Der Dampf tritt durch *D* ein, und die Schnelligkeit der Verbrennung wird durch das Dampfeinlaßventil regulirt. Der Theerbehälter wird auf den Retortenofen gestellt, so daß der Theer stets warm und dünnflüssig ist.

G. Horn (D. R.-P. Nr. 36 403) wendet einen einfachen Apparat an, den man an den Angeln der Feuerthür aufhängen kann, so daß man ihn leicht einsetzen oder herausnehmen kann, wenn man von festem zu flüssigem Brennmaterial oder umgekehrt übergehen will.

Ueber den verhältnißmäßigen Brennwerth von Steinkohlentheer (mit oder ohne Dampf) und Koks für Retortenheizung ist von F. G. Dexter ein Vortrag bei der 1886er Versammlung des „Gas-Instituts" in London gehalten worden[1]). Um Theer und Koks vergleichen zu können, classificirte Dexter die Theerbestandtheile nach ihren Siedepunkten in verschiedenen Zeitabschnitten der Destillation, und nahm dabei Durchschnittsformeln für die Kohlenwasserstoffe an. Dadurch kommt er zu folgender Tabelle:

Producte der Destillation	Durchschnittsformel	Gew.-Proc. vom Theer	Siedepunkte	Gehalt der Einheit des Theers an C	Gehalt der Einheit des Theers an H	Heizwerth in Calorien für C	Heizwerth in Calorien für H
Vorlauf	C_6H_{10}	3,0	bis 110°	0,0257	0,0043	200	148
Leichtöl	$C_{18}H_{14}$	7,0	110—210°	0,0611	0,0089	474	307
Mittelöl	$C_{12}H_{20}$	27,0	210—240°	0,2370	0,0330	1842	1145
Schweröl	$C_{14}H_{16}$	7,0	240—270° und darüber	0,0639	0,0061	497	210
Pech (56 Proc.) bestehend aus Oelen	$C_{16}H_{10}$	17,5	über 360°	0,1663	0,0087	1292	298
Kohlenstoff	C	27,5	—	0,2750	—	2137	—
Gase und Wasser . . .	—	11,0	—	—	—	—	—
	—	100,0	—	0,8290	0,0610	6642	2108
				0,89		8550	

Koks, wie er aus der Retorte gezogen und abgelöscht wird, enthält mindestens 25 Proc. Wasser (?), außerdem Asche und Schwefel. Zieht man nur 25 Proc. von dem Werthe des Koks ab, so erhält man für dessen Brennwerth $0{,}75 \times 7000 = 5250$ Calorien, also nur $^5/_8$ von dem des Theers.

Durch eine in ihren Elementen allerdings etwas zweifelhafte Berechnung der zu erzielenden nützlichen Temperaturen kommt Dexter sogar auf das Verhältniß $^1/_2$. Es ist wichtiger, zu constatiren, ob dieses Verhältniß mit der Praxis übereinstimmt. Der größere Heizwerth des Theers hängt wesentlich mit seiner

[1]) Journ. Gas Lighting 1886, p. 1242.

flüssigen Form und der Leichtigkeit seiner Handhabung zusammen. Er kann in einer kleinen, gleichbleibenden Menge, und unter die Mischung mit Luft viel mehr begünstigenden Umständen als Koks eingeführt werden. Mithin kann man mit weit weniger Luftüberschuß arbeiten, und die Abkühlung beim Einführen frischer Beschickung von Koks fällt bei Theer ganz fort. Die Anwendung von Dampf ist schädlich durch Verringerung der Temperatur im Ofen.

Von anderer Seite behandelt J. T. Lewes (ebend. S. 1247) dasselbe Thema. Er erwähnt, daß im Jahre 1883 der Werth des Theers 1,70 Mk. bis 3,30 Mk. auf 1 Tonne Kohle ausmachte, 1886 aber nur 0,33 bis 0,60 Mk. Folgende Zahlen zeigen den heutigen Werth des Theers für Destillation mit Zugrundelegung der geltenden Marktpreise, wobei zu bemerken ist, daß die beiden Fabriken, aus denen die Angaben stammen, den Proceß nicht gleich weit führten.

I. Producte aus einer 8 Tonnen haltenden Theerblase.

60 Gallonen Naphta à 9 d.		Pfd. St. 2. 5. 0.
60 „ Leichtöl à 3 d.		„ „ 0. 15. 0.
500 „ Kreosotöl à $^3/_4$ d.		„ „ 1. 11. 3.
1 Centner Rohanthracen		„ „ 1. 11. 8.
5 Tonnen Pech à 15 sh.		„ „ 3. 15. 0.
Abzuziehen für Lohn	Pfd. St. 2. 0. 0.	Pfd. St. 9. 17. 11.
Kohlen	„ „ 0. 6. 0.	„ „ 2. 6. 0.
		Pfd. St. 7. 11. 11.

Also Werth von 1 Tonne Theer = 19 sh., abzüglich der Reparaturen, Amortisation, Generalkosten &c.

II. Producte von 1 Tonne Theer.

5 Gallonen 50/90 Benzol zu 1 sh. 5 d.	Pfd. St. 0. 7. 1.
2 „ Naphta zu 9 d.	„ „ 0. 1. 6.
5 „ Carbolsäure zu 1 sh. 8 d.	„ „ 0. 8. 4.
50 „ Kreosotöl zu $^3/_4$ d.	„ „ 0. 3. 1$^1/_2$.
30 Pfd. Rohanthracen, 36 Proc.	„ „ 0. 8. 0.
2 Centner Naphtalin zu 3 sh.	„ „ 0. 6. 0.
11 „ Pech zu 9 d.	„ „ 0. 8. 3.
	Pfd. St. 2. 2. 3$^1/_2$.
Abzuziehen für Chemikalien, Kohlen und Arbeitslohn	Pfd. St. 0. 10. 6.
Werth von 1 Tonne Theer, abzüglich Reparaturen, Generalkosten &c.	Pfd. St. 1. 12. 9$^1/_2$.

Selbst im zweiten Falle bleibt also für die Theerdestillation zur Zeit kein großer Gewinn. Wo unter 30 000 Tonnen Kohle jährlich vergast werden, lohnt es sich nicht, den Theer zu destilliren. Andererseits zeigt Lewes, daß beim

Heizen mit Theer zum theilweisen Ersatz von Koks eine erhebliche Ersparniß (1 bis beinahe 13 Mk. pro Ofen in 24 Stunden) gemacht wurde. Wenn man Koks zu 5 Mk. und Theer zu 7 Mk. pro Tonne verkaufen muß, bleibt sich der Werth gleich; aber meistens ist es jetzt (in London) gewinnbringender, Koks als Theer zu verkaufen.

Den öfters gemachten Angaben, wonach der Heizwerth des Theers auf das Doppelte von demjenigen der Kohlen oder Koks anzusetzen wäre, widersprechen die mit einem guten Galloway-Kessel angestellten Beobachtungen von L. T. Wright[1]), wonach das Verdampfungsverhältniß zwischen Koks aus Silkstone Kohle und Gastheer nur wie 1:1,13 ist; bei Retortenfeuerung mit Dampfinjection stellte sich Koks zu Theer wie 1:1,17, bei bloßem Eintropfen des Theers wie 1:1,24 (also günstiger als beim Verstäuben mit Dampf).

Weitere Angaben macht Wright 1887[2]) über seine vergleichenden Versuche mit der Dampferzeugung mittelst Theer und Kreosotöl gegenüber Kohle und Koks. Die Versuche, welche durch 46 Tage fortgesetzt wurden, gaben folgende Resultate:

	Wirkliche Verdampfung kg Dampf pro kg Brennstoff	Theoret. Verdampfung berechnet nach der Analyse	Wirkliche Verdampfung in Procenten der theoretischen
Nottingham obere harte Cannel	8,78	12,27	71,56
Yorkshire Silkstone Kohle . .	10,01	14,24	70,30
Koks von Nottingham Cannel .	9,91	12,23	81,03
Silkstone Gaskoks	11,15	13,83	80,62
Theer, eingeblasen mit Dampf .	12,71	15,06	84,40
Kreosotöl, dito	13,35	16,78	79,56

Später gab er das Einblasen mit Dampf auf, und führte eine einfache Speisevorrichtung ein, bestehend aus drei vor einen gewöhnlichen Koksrost schief vorgelegten Chamotteplatten mit dazwischen gelassenen Canälen, durch welche der Theer zugleich mit Luft eintritt und verbrennt. Der feste Kohlenstoff des Theers verbrennt dann weiter hinten auf dem Roste. Die Arbeit damit ist sehr leicht, und man braucht nur 2 mm Vacuum für den Zug, gegenüber 6 mm bei Koksfeuerung. Die Rauchgase zeigten, wenn schwarzer Rauch vermieden wurde, im Durchschnitt 12,9 Proc. CO_2.

Auch L. Körting[3]) zeigt den Ungrund der Behauptung, daß der Theer sein doppeltes Gewicht Koks ersetzen könne. Mit guter Gasfeuerung, wie zu München, braucht man nur 9,6 kg Koks zur Destillation von 100 kg Saarkohle, oder 12 kg für 100 westfälische Kohle. Da der Brennwerth nach Dulong's (allerdings ganz unrichtiger!) Formel im Verhältniß von 8660 W.-E. für Theer gegen 7270 W.-E. für Koks steht, so sollte man jene 9,6 bez. 12 kg Koks durch 8 bez. 10 kg Theer ersetzen können. In Wien soll dies erreicht worden sein, aber Körting konnte nicht so weit kommen. Eine Hauptschwierigkeit ist die, daß man bei Theerfeuerung die Luftzufuhr nicht so nahe an der theoretischen

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 561. [2]) Ibid. 1887, p. 36. [3]) Journ. f. Gasbeleucht. 1886, S. 543.

Grenze halten kann, weil sonst zu leicht schwarzer Rauch entsteht. Auch kann man bei Theer nicht gut vorgewärmte Luft anwenden, weil man dann mit einer luftdicht geschlossenen Feuerthür arbeiten muß, somit die Flamme nicht beobachten kann und leicht zu viel verbrennt. Von allen Verbrennungsarten des Theers hält Körting die Zerstäubung durch Dampf mittelst eines Körting'schen Injectors (S. 162) für die beste; es gelang ihm auf diesem Wege, den Verbrauch an Theer in einem Sechs-Retortenofen von 20 auf $13^1/_2$ kg zu verringern. In einem Acht-Retorten Liegel-Ofen, der früher 12 kg Koks auf 100 Kohlen verbraucht hatte, erreichte er die Feuerung mit 11 kg Theer, bei einer Leistung von 6800 kg in 24 Stunden.

Böhm in Stuttgart verbraucht 200 kg Theer zusammen mit 480 kg Koks zur Heizung eines Sieben-Retortenofens in 24 Stunden; dies entspricht 15 bis 16 Thln. Brennmaterial auf 100 Thle. Kohlen.

Fünftes Capitel.

Die erste Destillation des Theers.

Obwohl im Vorhergehenden mehrfach erwähnt worden ist, daß die Verwerthung des Theers durch Destillation eine verhältnißmäßig ganz neue Industrie ist, so ist es doch schon seit langer Zeit bekannt, daß man auf diesem Wege nützliche Producte aus dem Theer gewinnen könne. In dieser Beziehung ist ein schon am 7. August 1746, also ein halbes Jahrhundert vor der ersten Einführung der Gasbeleuchtung, an Henry Haskins ertheiltes englisches Patent so merkwürdig, daß ich dasselbe hier ausführlich mittheilen will.

„Neue Methode, um aus Theer eine Essenz (spirit) oder ein Oel zu extrahiren und durch denselben Proceß das schönste Pech zu gewinnen.

„Zuerst nimm eine beliebige Menge Theer, so daß derselbe Deine Blase nicht mehr als zur Hälfte füllt. Die Blase muß gründlich von allen Arten von Verunreinigungen befreit sein, ganz besonders von Wasser, denn wenn irgend welche Menge davon darin zurückgelassen worden sein sollte, so wird es ausnehmend lästig gefunden werden und die Operation bedeutend stören. Der Theer kann gereinigt werden entweder durch Kochen und Durchseihen, oder durch Absitzen in Bottichen oder anderen passenden Gefäßen. Dann bringe ihn in eine zweihalsige Blase mit Pelikanhelm, verfertigt aus Glas, Eisen oder Kupfer, mit

geräumigen Vorlagen und wohl lutirt, unter welcher sechs Stunden lang ein Feuer des ersten Grades unterhalte, nach welcher Zeit die Theilchen gründlich verschmolzen sein werden; dann verstärke Dein Feuer eben so viele Stunden lang auf den zweiten Grad und dann noch zwei Stunden auf den dritten Grad, in welcher Zeit Du finden wirst, daß zuerst ein helles, saures Phlegma in die Vorlage übergeht, die man wechseln muß, wenn man ein stinkender flüchtiger Spiritus oder Oel kommt; zuletzt kommt ein schwarzes, klebendes Oel, welches zum Gebrauche aufbewahre.

„Wenn Du ein flüchtigeres oder leichteres Oel haben willst, welches für viele Verwendungen in der Medicin geeigneter ist, so kann dies bis zu jedem gewünschten Grade durch wiederholte Rectificationen geschehen.

„Endlich wird man das Caput mortuum, welches in der Blase nach Beendigung der Destillation zurückbleibt, als das schönste und beste Pech finden, wovon ich nicht nur durch mein eigenes Urtheil, sondern auch durch die Erfahrung und das Zeugniß vieler, die es gebraucht haben, wohl versichert bin."

Es ist allerdings möglich, daß es sich hier nur um Holztheer handelt, welcher zu jener Zeit sicherlich weit bekannter als Steinkohlentheer war, aber die Principien der fractionirten Destillation des letzteren finden sich schon in jenem alten Patent klar ausgeprägt.

Wir haben gesehen (S. 9), daß Accum im Jahre 1815 der erste war, welcher Steinkohlentheer in geschlossenen Gefäßen (Blasen) eindampfte und dabei ein flüchtiges Oel erhielt, das man als billigen Ersatz für Terpentinöl anwenden konnte. Nach Dr. Longstaffe[1]) wurde die erste Theerdestillation von ihm selbst zusammen mit Dr. Dalston bei Leith im Jahre 1822 errichtet; das geistige Destillat (Naphta) ging in die Fabrik von Mackintosh zur Fabrikation von Kautschukzeugen, und der Rückstand wurde zur Lampenschwarzfabrikation verwendet. Roscoe[2]) erwähnt, daß um 1834, zur Zeit, als Mitscherlich das von ihm aus Benzoesäure erhaltene Benzol in Nitrobenzol umwandelte, die Theerdestillation in großem Maßstabe in der Nähe von Manchester ausgeführt wurde; die erhaltene Naphta wurde zur Auflösung des rückständigen Pechs verwendet und dadurch schwarzer Firniß erhalten. Versuche wurden auch gemacht, die aus Holztheer gewonnene Naphta, welche damals in den Hutfabriken zu Gorton bei Manchester zur Fabrikation von Lack gebraucht wurde, durch Steinkohlentheer-Naphta zu verdrängen. Dies bewährte sich jedoch nicht, da letztere beim Verdampfen einen so unangenehmen Geruch hinterließ, daß die Arbeiter sich weigerten, sie zu verwenden. Man wußte auch um 1838, daß Holznaphta sauerstoffhaltig war, Steinkohlennaphta aber nicht, weshalb John Dale versuchte, letztere in etwas der ersteren Aehnliches künstlich umzuwandeln. Als er zu diesem Behufe eine Mischung von Schwefelsäure und Salpeter anwendete, erhielt er eine nach bitteren Mandeln riechende Flüssigkeit, deren Eigenschaften er nicht weiter untersuchte.

---

[1]) Proc. Soc. Chem. Ind. 1881, p. 13. [2]) Discourse at the Royal Institution, 16. Apr. 1886, S. 4.

Dies geschah jedoch 1842 durch John Leigh, welcher bei der in diesem Jahre in Manchester stattfindenden Versammlung der British Association größere Mengen von Benzol, Nitrobenzol und Dinitrobenzol ausstellte. Seine Mittheilung darüber ist jedoch im Berichte über die Versammlung in solcher Form abgedruckt, daß man die betreffenden Körper aus ihrer Beschreibung nicht erkennen kann, weshalb Leigh's Verdienst um diese Sache bis auf die neueste Zeit vollständig übersehen worden ist (vergl. S. 100). Die später in der Destillation des Theers und Verwerthung der Producte darin gemachten Fortschritte, welche man Bethell, Brönner und Mansfield verdankt, sind schon früher (S. 9 und 10) erwähnt worden, und daher stammt die Einrichtung von Theerdestillationen in wirklich großem Maßstabe.

Zum Transport des Steinkohlentheers aus den Gasanstalten nach den Destillationen muß man je nach den Umständen Gefäße sehr verschiedener Art anwenden. In England benutzt man dazu, wenn immer möglich, den Wassertransport, wobei die Canalboote gleich als schwimmende Reservoire, mit einer Cajüte für die Mannschaft, welche zugleich als Luftraum zur Erhöhung der Tragfähigkeit dient, eingerichtet sind. Solche Boote fassen bis zu 10 000 Gallonen = über 50 t Theer. Auf dem Continent ist dies meist nicht möglich; man benutzt dann zweckmäßig eiserne Reservoire von Cylinder- oder Kastenform, welche auf einem flachen Boden befestigt gleich als Eisenbahnfahrzeuge dienen. Wenn ihre Wände einigermaßen stark sind, so kann man im Nothfalle den, etwa in strengen Wintern zu dick gewordenen Theer aus ihnen ausdämpfen. Bei Kastenform lassen sich die Reservoire leichter von oben befahren und reinigen. Ein Kastenwagen faßt etwa 10 t, ein Wagen mit zwei Cylindern etwa 9 t Theer.

Theerboote oder -Wagen sollten luftdicht verschlossen sein, um das Entweichen von riechenden Stoffen (besonders Schwefelammonium) auf dem Transport zu verhüten. Beim Auspumpen sollten die Deckel nur so weit geöffnet sein, daß man das Pumpenrohr einführen kann.

In Paris (und anderwärts) benutzt man eiserne oder hölzerne, auf Axen ruhende Fässer, welche durch Pferde oder, wo es angeht, auf Eisenbahnwagen bewegt werden. In Lancashire braucht man (nach Watson Smith) hölzerne (am besten eschene) Fässer von 250 bis 300 Gallonen (1125 bis 1350 l) Inhalt, welche mittelst dreier concaver hölzerner Träger auf zweirädrigen Karren ruhen; der mittlere Träger liegt auf der Axe, und man kann das Faß nach hinten umkippen, wobei zwei eiserne Klampen am hinteren Träger verhindern, daß das Faß herunterrollt. Das Faß besitzt einen Ablaßhahn von 50 bis 60 mm Bohrung und ein Füllloch von 100 bis 125 mm im Quadrat, verschlossen durch einen hölzernen Pflock. Wenn das Faß länglich gebaut ist, soll es sich weit leichter ziehen lassen, als bei dickerem Bauche. Ein Faß kostet etwa 60 Mk., der dazu gehörige Wagen 280 Mk.

Aus den Transportbehältern (Eisenbahnwagen, Canalbooten) wird der Theer häufig direct durch Dampfpumpen in so hoch gelegene, dann stets eiserne Reservoire gepumpt, daß man aus diesen, nachdem sich das Wasser von dem Theer geschieden hat, den letzteren direct durch natürlichen Fall in die Blase laufen lassen kann. — In Paris münden die Ablaßhähne der (vier) auf Pfeilern ruhen-

den hochgelegenen Vorrathscylinder in ein gemeinschaftliches Hauptrohr, welches nach unten geht, unterirdisch an der ganzen Reihe der Theerblasen fortläuft und bei jeder derselben ein senkrechtes Steigerohr mit Schieberhahn abgiebt, durch welche die einzelnen Blasen nach Bedarf gefüllt werden; der hydrostatische Druck aus den Vorrathscylindern reicht hierzu vollkommen aus. In anderen Fällen, vor Allem, wenn der Theer in kleineren, durch Pferde transportirten Fässern ankommt, wird er erst in größere im Boden eingesenkte Reservoire entleert und dann aus diesen in die höheren eisernen Reservoire, zuweilen auch direct in die Blasen gepumpt.

Die im Boden befindlichen Theerreservoire (dasselbe gilt auch von denjenigen für Ammoniakwasser) werden häufig von sehr bedeutender Größe (nach Watson Smith bis zu 18 m Durchmesser) gemacht, da in der Regel die Theerdestillateure durch ihre Contracte verpflichtet sind, die Gasfabriken ihres Theers und Wassers zu entledigen, was ihnen bei Geschäftsstockungen oder Unfällen mit ihren Apparaten sehr schlimme Verlegenheiten bereiten kann. Umgekehrt, wenn man sehr großen Vorrathsraum besitzt, kann man im Winter, wo die Gasanstalten viel stärker arbeiten, so viel Material ansammeln, daß man auch im Sommer regelmäßig durcharbeiten kann (Watson Smith).

Die Reservoire im Boden werden wegen der Kostspieligkeit und der Gefahr des Rostens selten aus Eisen gemacht, obwohl auch dieses vorkommt; meist werden sie in Ringform aus Mauerwerk mit Cementverband hergestellt und am Boden und rings um die Seiten durch gestampften, fetten Lehm (puddle) gesichert. Man schachtet zuerst so viel aus als nöthig, macht dann am Boden einen guten Lehmschlag, welcher mit der Wasserwage völlig horizontal gemacht werden muß, und legt darauf einen doppelten Boden von Ziegeln und Cement, wobei die Fugen sich kreuzen müssen. Nun führt man die Seitenwände auf, ebenfalls in doppelter Schicht, indem man zwischen dem Mauerringe und der (nöthigenfalls durch Schalung gestützten) Erdböschung einen Raum von ca. 20 bis 30 cm Dicke läßt, in welchen feuchter Lehm eingestampft wird, so zwar, daß man etwa alle 1 oder 1,2 m hoch erst den Ring vollendet, dann Lehm einstampft und nun erst mit dem Mauern fortschreitet. Es ist gut, nicht zu schnell zu bauen, damit das Mauerwerk Zeit hat, sich zu setzen; einmal entstandene Sprünge sind kaum auszubessern (Watson Smith).

Die Theerbehälter werden oft mit Bohlen dicht überdeckt, schon um das Regenwasser abzuhalten. In dieser Decke bringt man an der Stelle, wo die Wagen entleert werden, eine Bühne mit vielen, 12 mm weiten Löchern an, so daß der Theer (resp. das Gaswasser) geseiht und Holzstücke u. dergl., welche die Pumpen beschädigen könnten, zurückgehalten werden (Watson Smith). Anderwärts läßt man alle Wagen an derselben Stelle ihren Inhalt in eine große Rinne entleeren, welche mit Schützen für die einzelnen Behälter versehen ist.

Das gute Zudecken der Theerbehälter verhindert auch, daß während des Pumpens übelriechende Gase in die Luft gehen. Man muß zu diesem Zwecke die durch den Theer ausgetriebene Luft durch einen mit Eisenoxydhydrat beschickten Kasten streichen lassen, welcher den entweichenden Schwefelwasserstoff zurückhält.

Das Pumpen des Theers findet fast stets durch gewöhnliche Dampfpumpen statt. Die Hebung durch comprimirte Luft (Montejus), welche sonst in dieser Industrie so viel angewendet wird, ist gerade für den Rohtheer weniger geeignet. Das Saugrohr der Pumpe wird unten mit kleinen Löchern durchbohrt, oder wird von einer Seihevorrichtung umgeben, um Störungen durch Holzstücke etc. zu vermeiden.

Man kann den Theer auch dadurch aufpumpen, daß man den oberen Behälter luftdicht verschließt und in demselben durch einen Körting'schen Dampfstrahl-Luftsauger oder dergl. ein Vacuum hervorbringt; der Theer wird dann aus dem unteren Behälter in den oberen aufgesaugt werden.

Destillation mit Dampf.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers beginnt stets mit einer fractionirten Destillation desselben, in der Regel über freiem Feuer, nur an manchen Orten oder für besondere Zwecke statt dessen mit Hülfe von Wasserdampf. Die letztere Methode ist nur wenig, in größeren Fabriken wohl gar nicht mehr üblich, außer in Schottland, wo sie die gewöhnliche zu sein scheint. Einen Vortheil hat sie nur da, wo man den Theer lediglich entwässern und seiner flüchtigsten Bestandtheile berauben will, um den übrigen Theil (etwa 95 Proc.) des Theers zu Anstrichen, zur Tränkung von Steinen oder Ziegeln, oder zur Dachpappenfabrikation zu verwenden (vergl. S. 145). In solchen Fällen erspart man allerdings viel an Mühe und Feuersgefahr, wenn man statt freien Feuers mit gespanntem Dampf arbeitet. Man kann diesen indirect anwenden, also entweder das Destillationsgefäß mit einem Dampfmantel umgeben, oder in das Innere desselben eine Schlange legen, in welcher der Dampf circulirt, um dann wieder aus dem Gefäße herauszutreten. An dieser Stelle bringt man zweckmäßig eine der vielen automatischen Condensationswasserableitungen (Wassertöpfe) an, welche nur dem Wasser, nicht aber dem Dampfe einen Ausweg gestatten. Dem Destillationsgefäße kann man beinahe jede beliebige Form geben, am besten wohl die eines stehenden Cylinders. Die oben abgehenden Dämpfe werden durch eine Kühlschlange von Blei oder Eisen condensirt und trennen sich in der Vorlage in Ammoniakwasser und leichtes Theeröl, welches letztere meist an die größeren Theerdestillationen zur weiteren Verarbeitung abgegeben wird.

Noch gewöhnlicher ist wohl, wo man überhaupt Wasserdampf anwendet, directes Einblasen desselben in das Destillationsgefäß, z. B. vermittelst eines auf dem Boden des Gefäßes liegenden, mit Löchern durchbohrten Ringes. Nach Ure's Dictionary of Arts hat man dazu in England Blasen von 800 bis 1500 Gallonen (= 3600 bis 6800 Liter) Inhalt und destillirt, bis das specifische Gewicht des Destillates auf 0,910 gestiegen ist. Nach Mills[1]) sind die Blasen horizontale Cylinder von 500 bis 4000 Gallonen Inhalt (= 2270 bis 18 000 Liter); man erhält bis zu 10 Proc. leichte Naphta von

[1]) Destructive Distillation p. 23.

0,78 bis 0,83 specif. Gewicht und etwas Ammoniak. Der Rückstand wird in Cisternen abgelassen, wo man durch Ruhe den Theer sich vom Wasser abscheiden läßt; der abgekochte Theer („boiled tar") ist dann zur Verwendung zu den oben genannten Zwecken bereit, oder kann auch, am besten noch warm, in andere Blasen zur Destillation über freiem Feuer abgelassen werden. Das letztere ist in Schottland gewöhnlich, ist jedoch nicht vortheilhaft, weil in dem Rückstande eine Menge Wasser bleibt, das nur durch längere Ruhe abgeschieden werden könnte; wenn man einmal mit freiem Feuer arbeiten will, so fängt man am besten gleich von vornherein damit an.

Zuweilen wird der „abgekochte Theer" von der ersten Destillation nicht in einen Behälter abgelassen, sondern aus der Dampfblase in eine zweite mit directer Feuerung geheizte Blase gepumpt, um es zu vermeiden, den heißen Theer der Luft auszusetzen und lästige Dämpfe zu verbreiten.

Die Condensation der abgehenden Wasser- und Naphtadämpfe ist, eben wegen der bedeutenden Beimengung von Wasserdampf, etwas umständlicher als bei der Destillation mit indirectem Dampf oder mit freiem Feuer. Man muß weit mehr kühlen, braucht also längere Kühlschlangen und mehr Kühlwasser, als in den letzteren Fällen. Die sich condensirende Mischung von Wasser und Naphta trennt sich sofort in diese beiden Bestandtheile, welche durch ein Ueberlaufgefäß von einander gesondert werden können, wie es später bei der Dampfdestillation der leichten Essenzen geschildert werden wird (Cap. 11).

Man erhält auf diesem Wege je nach der Beschaffenheit des Theers 2 bis 6 Proc. desselben, aus Cannelkohlen 10 bis 20 Proc. an Naphta. Je länger man die Operation fortsetzt, desto mehr, aber schwerere Naphta wird man bekommen.

Die Naphta der Dampfdestillation ist naturgemäß reicher an leicht flüchtigen Bestandtheilen, als die durch directe Destillation des Theers gewonnene. Sie ist aber weit davon entfernt, etwa nur Bestandtheile zu enthalten, welche bei der Temperatur des eingeblasenen Dampfes (wohl selten über 150°) sieden; eine Menge weit höher siedender Bestandtheile werden mit fortgerissen, wie es unter anderen folgende in Stohmann-Kerl's Chemie[1]) mitgetheilte Analysen beweisen:

	I.	II.	III.
Oele bis 100°	20,9	14,2	23,3 Proc.
„ „ 130°	5,9	13,2	8,0 „
„ „ 160°	8,7	19,6	15,2 „
„ „ 202°	16,0	16,6	23,9 „
u. darüber (aus der Differenz berechnet)	48,5	36,4	29,6 „

I. Naphta des Theers der Hamburger Gasanstalt, 0,964 spec. Gew.
II. „ „ „ „ Berliner engl. „ 0,947 „ „
III. „ „ „ „ städt. „ 0,932 „ „

Hiernach wären diese Producte lange nicht so werthvoll, als der „Vorlauf" der Destillation über freiem Feuer, und ständen vielmehr dem „leichten Oele" derselben näher.

[1]) 3. Aufl., VI, 1172.

Statt mit Dampf zu destilliren setzt man in Schottland [1]) zuweilen dem Theer ein Fünftel seines Volums Wasser zu nnd destillirt dann über freiem Feuer. Man soll dabei weniger, aber bessere Naphta als beim Destilliren mit Dampf erhalten. Dieses Verfahren kommt natürlich auf eine Destillation mit Dampf bei gewöhnlichem Atmosphärendruck heraus, scheint aber sehr wenig empfehlenswerth, da die Gefahr des Uebersteigens sehr groß sein wird.

Destillation über freiem Feuer.

Die gewöhnliche Methode der Theerdestillation, die über freiem Feuer, hat zunächst nur den Zweck, die nicht oder gar zu schwer flüchtigen Bestandtheile, welche den größeren Theil seines Gewichts ausmachen, als Pech zu entfernen und eine vorläufige Trennung der Destillationsproducte vorzunehmen, um diese dann, jedes für sich, weiter verarbeiten zu können. Daß dies nur bei freiem Feuer möglich ist, liegt auf der Hand, da der Siedepunkt gerade des werthvollsten Theerbestandtheiles, des Anthracens, mit demjenigen des Quecksilbers (360°) etwa zusammenfällt.

Entwässerung des Theers.

Als Vorbedingung für eine möglichst ruhige Destillation ist es zu bezeichnen, daß der Theer möglichst gut von dem Ammoniakwasser befreit sei, welches ihm stets in gewisser Menge beigemengt ist, und dessen Gegenwart bei der Destillation störend wirkt. So lange Wasser und ölige Theerbestandtheile zugleich sieden, ist stets eine Tendenz zum stoßweisen Kochen und selbst zum explosionsähnlichen Hinüberschleudern vorhanden. Man kann dieser nur durch sehr vorsichtiges, langsames Heizen begegnen und eine Abkürzung dieser Periode ist durchaus wünschenswerth, obwohl es auf keine Weise gelingt, sie ganz aus dem Wege zu schaffen. Eine vorläufige *Entwässerung* des Theers ist also jedenfalls räthlich, wenn dieselbe ohne zu große Umstände geschehen kann.

Schon durch längere Ruhe des Theers, wenn derselbe nicht gar zu dickflüssig ist, scheidet sich ein großer Theil des Ammoniakwassers, das ja nur mechanisch in dem Theer suspendirt und von geringerem specifischen Gewichte ist, aus ihm ab und steigt an die Oberfläche, wo man es ablassen oder abschöpfen kann. In vielen Fabriken thut man dafür nichts, als daß man den Theer in mehreren großen Behältern aufbewahrt, welche am besten so hoch angebracht sind, daß der Theer aus ihnen direct in die Blase laufen kann; während man in den einen davon frischen Theer einpumpt, können die anderen ruhen, und aus dem am längsten ruhenden wird der möglichst entwässerte Theer abgezogen. In einigen der besten Fabriken ist in diesen Theerbehältern eine geschlossene Dampfschlange angebracht, durch welche man den Theer auf beliebige höhere Temperaturen bringen kann, um ihn dünnflüssiger zu machen und das Ammoniakwasser besser abzuscheiden.

---

[1]) Ronalds & Richardson, Chemical Technology, I, p. 733; Watt's Destructive Distillation p. 23.

Im Sommer ist dies in der Regel gar nicht nöthig; in der kälteren Jahreszeit erwärmt man auf 20 bis 21°, zuweilen bis auf 40°. Selbst bei dieser Temperatur tritt kaum ein merklicher Verlust an Benzol ein, da stets eine Wasserschicht auf dem Theer liegt.

Eine vollständigere Trennung von Theer und Ammoniak bezweckt die Erfindung von J. und R. Dempster (E. P. Nr. 3245, 1882). An der Oeffnung, aus der die Flüssigkeit austritt, ist ein passend geformter Kasten angebracht, mit einer darin angeschraubten Röhre und Ueberlaufbecher an der Spitze, die man vermittelst einer Schraube heben oder senken kann, je nach der Höhe der Flüssigkeit in dem Gefäße, so daß diese über den Rand des Bechers in die Röhre und dadurch in das Gefäß einfließen und aus diesem ausfließen kann.

In Deutschland wenden viele Gasfabriken (1886 betrug ihre Zahl 18) den Kunath'schen Theerscheider an, wie ihn die Berlin-Anhalter Maschinenfabrik liefert (D. R.-P. Nr. 15 255, Fig. 50 bis 52). Sein Princip ist: Ausbreitung des Theers über große Ueberlaufrinnen. Der Theer, ein wenig erwärmt durch die Dampfröhren *B B*, trennt sich beim Ueberlaufen über die Rinnen *A A* vom Wasser. Diese Trennung wird befördert dadurch, daß in den Gefäßen *I, II, III, IV* das Wasser nahe der Spitze durch die seitlichen Röhren abfließt, während der Theer sich am Boden in der in Nr. *I* durch den Pfeil angedeuteten Richtung fortbewegt und in dem nächst folgenden Gefäß oben einfließt. Die Ausflußöffnung für das Wasser in Nr. *I* liegt um so viel höher als die Rinne *A* in Nr. *II*, daß der Höhenunterschied dem Unterschiede in den specifischen Gewichten von Theer und Wasser entspricht. Dieser Apparat wird in sieben Größen gebaut, um 1000 bis 8000 Liter in 12 Stunden zu scheiden.

Fig. 52.

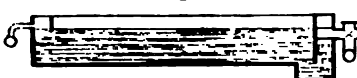


Fig. 50.

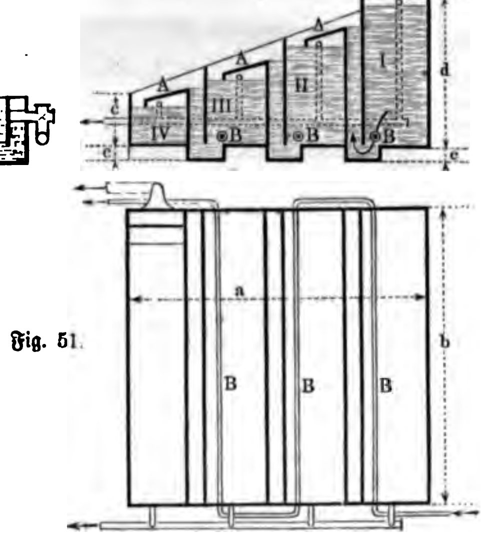


Fig. 51.

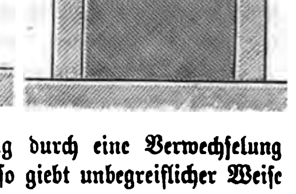
Nach Girard und de Laire[1]) nehme man die Entwässerung des Theers durch langsames Erhitzen auf 80 bis 90° in großen Kesseln mit Dampfschlange oder mit Doppelwandung vor, in welche Dampf einströmt, oder auch mit Hülfe eines directen Feuers. Die dabei sich verflüchtigenden Oele würden condensirt. Nach 20 bis 30 Stunden sei die Trennung

[1]) Dérivés de la houille p. 7.

von Theer und Wasser hinreichend vollständig, um das am Boden (?) des Kessels sich ansammelnde Wasser durch einen Hahn ablassen zu können. Der noch warme Theer komme in die Destillirblasen. — Wenn diese Beschreibung richtig wäre, so käme dieses Verfahren ganz auf das oben S. 170 beschriebene heraus; hier wird das eine Entwässerung, im Gegensatz zur Destillation, genannt, was wir gewiß mit Recht schon als eine solche bezeichnet haben. Es gilt aber hiervon eben das, was schon a. a. O. gesagt ist: die Trennung des Destillationsprocesses in zwei Phasen, eine mit Dampf und die andere mit freiem Feuer, man mag sie theoretisch für richtig halten oder nicht, scheint sich in der Praxis nicht bewährt zu haben, denn trotz Girard und de Laire wird sie in keiner der größten Fabriken ausgeübt. Uebrigens ist ihre Beschreibung schon dadurch unklar, daß danach das Wasser sich unter dem Theer ansammeln soll, was doch bei Steinkohlentheer nicht möglich ist. Auch in Bolley's Chem. Techn. der Spinnfasern S. 207

Fig. 54.

Fig. 53.



findet sich dieser Irrthum — dort ganz offenkundig durch eine Verwechselung zwischen Steinkohlen- und Braunkohlentheer. Ebenso giebt unbegreiflicher Weise C. Vincent in Payen's Précis de chimie industrielle (1878), II, 904, das specifische Gewicht des Steinkohlentheers auf 0,85 bis 0,94 an!

Vielleicht die rationellste Lösung der Entwässerungsschwierigkeit ist die folgende, von einer großen deutschen Fabrik beim Anfang der Destillation selbst ausgeführte. Man pumpt daselbst ohne weitere Umstände den Theer, so wie er ist, in die (sehr großen) Destillirblasen ein, und zwar so lange, bis er aus einem gerade unter der oberen Wölbung der Blase angebrachten kleinen Ueberlaufhahne auszulaufen beginnt. Jetzt stellt man das Pumpen ein und beginnt zu feuern. Noch ehe der Theer zum Sieden kommt, ist er natürlich ganz dünnflüssig geworden

und der größte Theil des Wassers hat sich an seiner Oberfläche angesammelt. Da aber durch die Erhitzung das Volum der Flüssigkeit wächst und ihr Niveau in der Blase steigt, so wird man durch öfteres Oeffnen des vorerwähnten Ueberlaufhahnes den wässerigen Theil abziehen können. Sollte selbst ein wenig Theer mitkommen, so schadet das ja wenig. Was von Dämpfen sich während des Anheizens entwickelt, geht hier so wie so in die Condensatoren und wird dort verwerthet.

Eine besondere Entwässerungsblase (alembic à circulation) ist von Th. Foucault patentirt worden (geliefert von L. Poillon, 158 Boulevard Montparnasse, Paris), gezeigt in Fig. 53 und 54. Es ist ein rechteckiger Kasten *A*, nur auf einer Seite geheizt, und durch eine senkrechte Scheidewand *C* in zwei ungleiche Hälften getheilt; ebenso durch die schiefe Platte *B*. Der Deckel wird durch eine umgekehrte Pyramide *K* gebildet, in der kaltes Wasser circulirt, welches durch *I* einfließt und bei *T* abfließt. Eine Tropfrinne *F* nimmt die auf der unteren Seite von *K* sich condensirende Flüssigkeit auf. Der Theer tritt bei *J* ein und stellt sich zuerst in beiden Abtheilungen ins Niveau, wo er durch den Hahn *E* regulirt wird. Da er aber nur in der kleineren Abtheilung erhitzt wird, so schwillt er dort auf, steigt und kommt schließlich bis an die schiefe Platte *B*, auf der er sich ausbreitet und abkühlt und in die große Abtheilung fließt, aus der er in die kleine Abtheilung zurückfließt, wo er wieder aufschwillt und nach *B* überfließt, so lange noch Wasser zugegen ist. Der Wasserdampf und die Naphtadämpfe, welche sich beim Erhitzen bilden, condensiren sich bei Berührung mit der abgekühlten Decke zu einer Flüssigkeit, welche in die Rinne *F* tropft und durch das Heberrohr *G* abläuft, während die Gase durch *H* entweichen. Nach einiger Zeit wird die Circulation langsamer; der Theer schäumt und steigt nicht mehr und wird heißer. Er ist jetzt ganz ruhig und kann durch *D* und *P* in die gewöhnlichen Blasen abgelassen werden, worin man ihn ohne alle Gefahr des Uebersteigens destilliren kann.

W. Maxwell (D. R.-P. Nr. 23848) bringt in der Theerblase senkrechte Röhren an, mit oder ohne Anwendung eines Luftdruckrohrs, um die Trennung von Wasser, Oel und anderen Flüssigkeiten vom Theer während der Destillation zu erleichtern.

Vorgängige Reinigung des Theers.

Ein Vorschlag von E. Jacobsen [1]) bezweckt eine vorgängige Reinigung des Theers vor der Destillation. Versetzt man Steinkohlentheer mit etwa dem halben Volum Schwefelkohlenstoff, so wird sämmtlicher freier Kohlenstoff pulverig abgeschieden; wird von der decantirten Flüssigkeit der Schwefelkohlenstoff abgeblasen und versetzt man sie dann mit leichtem Petroleumöl, so scheidet sich der Gesammtgehalt an braunem Asphalt ab, während die überstehende Flüssigkeit nach dem Abblasen des Petroleumbenzins ein tief orangegelbes, klares Oel bildet, welches neben Naphtalin auch Anthracen ꝛc. enthält. In ähnlicher Weise kann man Steinkohlenpech von den kohligen und Asphalttheilchen trennen, und da hier-

[1]) Jacobsen's chem.-techn. Repertorium 1869, II, S. 107; Dingl. Journ. 198, 356.

von befreite Kohlenwasserstoffe leichter zu fractioniren sind und weniger auf Kosten der höheren Kohlenwasserstoffe vergast werden, so ließe sich ein ähnliches Verfahren vielleicht auch in der Technik zur Darstellung des Anthracens benutzen. Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin lassen sich schon bei niedriger Temperatur immer wieder gewinnen; der Verlust dürfte unwesentlich sein (?). Setzt man zu dem Steinkohlentheer direct Petroleumbenzin, so bildet der sich ausscheidende Asphalt mit dem freien Kohlenstoff und einem Theile der Schweröle eine zähe, schwer zu behandelnde Masse; durch Zusatz eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Petroleumbenzin zum Theer wird ein Theil des braunen Asphalts in Lösung gehalten. — Von einer praktischen Anwendung dieses Verfahrens ist mir nichts bekannt; es dürfte zu theuer und feuergefährlich sein; auch dürfte der „freie Kohlenstoff“ und der „braune Asphalt“ wohl schon anthracenhaltig sein.

Construction der Theerblasen.

Zur Destillation des Theers dienen Gefäße von sehr verschiedener Form, welche wir der Kürze wegen allgemein als „Blasen“ (tar-stills im Englischen) bezeichnen wollen. Das Material derselben kann nicht zweifelhaft sein. Man könnte von vornherein nur zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen schwanken; aber die Praxis hat durchgängig für das letztere entschieden. Zwar sind schmiedeeiserne Gefäße dem Verbrennen mehr ausgesetzt als gußeiserne, und können bei dem Reinigen von Koks 2c. eher auf mechanischem Wege beschädigt werden; dafür kann man aber denselben beliebig große Dimensionen geben, während man bei gußeisernen Blasen auf ziemlich enge Grenzen beschränkt ist, und mithin von vornherein nur bei kleinerem Betriebe an solche denken könnte. Nicht allein wachsen die Schwierigkeiten und gleichzeitig die Kosten des Gusses von hohlen Körpern mit der Vergrößerung derselben in bedeutendem Grade, sondern es ist auch bei sehr großen Gußstücken kaum eine vollkommene Gleichförmigkeit des Gusses zu erreichen. Selbst bei stehendem Lehmguß und bei Anwendung sehr großer Gießköpfe bleibt leicht genug eine Luftblase zurück, welche bei Gefäßen, die dem freien Feuer auszusetzen sind, eine sehr gefährliche Neigung zum Springen an dieser Stelle hervorruft. Auch ein ganz fehlerfreier Guß ist dem Springen noch immer sehr ausgesetzt und darf nie ohne Schutzgewölbe gegen die Stichflamme eingemauert werden. Aber auch dann noch kann eine Unvorsichtigkeit des Heizers ein Springen herbeiführen, und die Folgen desselben sind natürlich um so schlimmer, je größer das Gefäß ist. Bei Schmiedeeisen hingegen kann kein Springen durch unvorsichtiges Feuern stattfinden, wenigstens nicht in Folge von zu plötzlichem Temperaturwechsel (Explosionen durch zu großen Druck im Apparate bei Verstopfung der Auswege sind natürlich immer noch möglich). Allerdings kann das Blech viel eher durch die Stichflamme durchbrennen, als Gußeisen, aber dagegen kann und muß man sich unter allen Umständen durch Schutzgewölbe vorsehen. Es gehört schon eine sehr grobe und lange fortgesetzte Unvorsichtigkeit des Heizers dazu, um das Durchbrennen einer sonst in gutem Zustande befindlichen Blase zu veranlassen, während auch der aufmerksamste Arbeiter das Springen von Gußeisen nicht immer verhüten kann.

Man muß ferner berücksichtigen, daß die Wandstärke gußeiserner Blasen mindestens drei- oder viermal so groß als solche aus Kesselblech sein muß; dies macht die ersteren nicht nur weit theurer als die letzteren, sondern bewirkt auch mehr Brennmaterialienverbrauch zur Heizung. Endlich ist es noch ein großer Vorzug des Schmiedeeisens, daß man Risse und Löcher durch Aufsetzen von Blechen ausbessern, oder einzelne Bleche ganz auswechseln kann, während ähnliche Reparaturen bei Gußeisen fast nie thunlich sind.

Wenn man die schmiedeeisernen Blasen vor der schädlichen Einwirkung der Stichflamme durch ein Schutzgewölbe bewahrt, so halten sie sich, gesetzt, daß sie überhaupt und namentlich beim Reinigen vorsichtig behandelt werden, sehr lange. Bei den Blasen, mit welchen ich selbst früher arbeitete, rechnete man darauf, eine neue Blase vier Jahre ohne erhebliche Reparatur zu gebrauchen, und immer wieder ebenso lange nach jeder gründlichen Reparatur. In diesem Falle war nicht einmal der ganze Boden der Blase durch ein Gewölbe von dem Feuerraume getrennt, sondern ein solches war nur über dem etwas nach vorn hin liegenden Roste angebracht; da, wo die Flamme hinter diesem kleinen Gewölbe hervorschlug und den Boden der Blase unmittelbar traf, verbrannten die Bleche immer am schnellsten und mußten zuerst ausgewechselt werden. Wenn man aber, wie dies neuerdings oft geschieht, den ganzen Boden der Blase mit einem Gewölbe unterfängt, so daß derselbe gar nicht vom Feuer berührt wird und nur in einem heißen Luftbade liegt, so wird die Dauer der Blase noch bedeutend längere Zeit als oben angeführt betragen müssen.

Von allgemeinen Regeln für die Construction der Blasen ist weiter Folgendes zu beachten. Die Blechstärke braucht in der Regel 10 mm nicht zu übersteigen: bei den allergrößten (40 bis 50 t fassend) wird man wohl auf 13 mm gehen müssen. Die Deckelbleche müssen ganz ebenso dick wie die Bodenbleche sein, da sie sich noch schneller abnutzen (s. u.). Selbstverständlich müssen die einzelnen Bleche mit einander gut vernietet und die Nähte gut verstemmt sein. Trotzdem zeigen die letzteren gerade bei neuen Blasen oft eine Neigung zum Lecken, wenn gegen das Ende der Destillation die Temperatur sehr hoch gestiegen ist. Man erkennt dies durch eine an den Nähten oder Nietstellen hinlaufende Flamme; es findet stets nur am Boden statt und kann durch einmaliges Verstemmen für lange Zeit vollständig beseitigt werden. Auch ohne dies setzt sich bald Koks in die Nähte und macht sie vollkommen dicht, so daß man jenes Lecken gerade am ehesten nach einer recht gründlichen Reinigung der Blase bemerkt. Eine Gefahr für die Sicherheit derselben ist dabei überhaupt nicht vorhanden. Ganz dasselbe gilt von den später zu erwähnenden Blasen für Leichtöl, Benzol etc.

Ueber die zweckmäßigste Form einer Theerblase existiren bedeutende Meinungsverschiedenheiten. Früher nahm man dazu, was sich eben darbot, namentlich alte Dampfkessel von beliebiger Form. Meist war dies eine schlechte Oekonomie; man büßte durch vermehrten Brennmaterialienverbrauch, längere Arbeitsdauer, häufigere Reparaturen und öfteres Uebersteigen des Inhalts das Vielfache von dem ein, was neue Blasen von zweckmäßigster Form gekostet haben würden. Aber gerade darüber, welche als solche anzusehen sei, geht man auch in den neuesten und besten Fabriken nicht einig. Im Folgenden sind diejenigen

Blasenformen beschrieben, welche der Verfasser auf seinen Reisen 1880 und 1881 in den besseren Fabriken angetroffen hat.

Die in England fast allgemeine, in Deutschland in der Mehrzahl der beobachteten Fälle übliche Form ist die eines stehenden Cylinders von ungefähr gleicher Höhe und Durchmesser, mit einem nach oben gewölbten Deckel und einem ebenfalls nach oben, also concav, gewölbten Boden. Der letztere wird darum einem flachen Boden allgemein vorgezogen, weil bei größerer Steifigkeit des Bodens (was besonders wegen der hohen Temperatur am Schlusse wesentlich ist) die Heizfläche eine größere als bei flachen Böden ist. Auch vermag ein solcher Boden der Ausdehnung und Zusammenziehung des Eisens bei den starken hier unvermeidlichen Temperaturwechseln ohne bleibende Deformation zu folgen, während ein flacher Boden sich leicht werfen oder gar reißen könnte. Letzteres würde auch bei nach außen gewölbten Böden vermieden werden; aber diese würden ein lange nicht so günstiges Verhältniß zwischen Kesselinhalt und Heizfläche geben, als die nach innen gewölbten, sind nicht so leicht einzumauern, und sind schon darum nicht brauchbar, weil man bei dieser Form nicht gut das Pech vollständig durch einen Hahn ablassen kann.

Man macht solche Blasen stets von bedeutender Größe, erstens um weniger Arbeitslohn für Feuerung und Aufsicht zu brauchen, zweitens weil die Trennung der Producte nach ihren Siedpunkten um so leichter möglich ist, je größer das Quantum ist, welches bei jeder Operation behandelt wird. Die kleinsten Blasen dieser Art dürften auf eine Füllung von 6 t Theer eingerichtet sein, und manchmal zieht man diese Dimension absichtlich vor, weil man die Beschickung dann in 10 bis 12 Stunden abarbeiten und mithin Nachtarbeit vermeiden kann. Die großen englischen Werke haben aber größere Blasen, von 10 bis 20 t Inhalt, seltener darüber, und die deutschen Blasen sind noch größer, nämlich 20, 25, selbst 50 t Inhalt. Ob man so große Gefäße, wie die letzterwähnten, anwenden sollte, ist doch fraglich; die richtige Dimension scheint um 20 t herum zu liegen. Die von dem Verfasser selbst früher gebrauchten Blasen faßten 22 t Theer; sie waren 3,65 m weit und 3,34 m hoch von dem Bodenrande bis zum Anfange der oberen Wölbung.

Nach Watson Smith sollte jede neue Blase probirt werden, ob sie vollkommen dicht ist, indem man sie, nachdem sie auf ihren Sitz gebracht worden ist, mit einem Dampfkessel in Verbindung bringt, und nach Verschluß sämmtlicher Oeffnungen Dampf von etwa $2^1/_2$ Atmosphären einbläst (selbstredend muß ein Lufthahn offen bleiben, bis alle Luft verjagt ist). Man kann sich so überzeugen, ob alle Fugen dicht sind.

Derselbe macht darauf aufmerksam, daß eine große Schwierigkeit für das dichte Anbringen des gußeisernen Helmes darin besteht, daß die gewölbte Decke meist aus mehreren Stücken zusammengenietet ist, welche an den Stoßfugen durch das Uebergreifen der Bleche Unebenheiten darbieten und eine gute Verbindung mit dem Flansche des Helmes sehr erschweren. Man kann dies vermeiden, wenn man entweder den ganzen Blasendeckel aus einem einzigen Stücke treiben läßt, mit einer kreisförmigen Mittelöffnung für den Helm [1]), oder wenn man auf den

[1]) Dies dürfte bei größeren Blasen sehr theuer kommen; in ganz England giebt es nur zwei Hütten, welche Bleche von der erforderlichen Größe walzen, die natürlich sehr theuer sind. G. L.

wie gewöhnlich aus mehreren Stücken, natürlich auch mit einer centralen Oeffnung, zusammengenieteten Deckel um diese Oeffnung herum einen schmiedeeisernen Ring im glühenden Zustande festhämmert, so daß er sich den Unebenheiten der Stoßfugen anpaßt, dann die Nietstellen markirt, den Ring wieder abnimmt und nach Durchstoßen der Nietlöcher aufnietet. An diesen Ring, dessen Innenrand ganz eben ist, wird nun der Flansch des Helmes angebolzt.

Als Kitt wendet man wohl fast allgemein den bekannten Rostkitt aus Eisenbohrspänen, Salmiak und Schwefel, befeuchtet mit ein wenig Ammoniakwasser, an. Watson Smith empfiehlt einen Kitt aus 2 Gewthln. Eisenbohrspänen, 2 Gewthln. gesiebtem Aetzkalk, $1\frac{1}{4}$ Gewthln. Kochsalz, $\frac{1}{2}$ Gewthl. Schwefelblumen, gut gemischt und mit Ammoniakwasser zu Breiconsistenz angemacht. Wenn dieser Kitt erhärtet der Hitze der Blase ausgesetzt gewesen ist, wird er steinhart und widersteht dem Feuer sehr gut. — Statt aller Kitte wird man wohl besser, wo es immer angeht, die fast unverwüstliche Asbestpappe anwenden.

Ganz abweichend von der erwähnten gewöhnlicheren Form der Theerblasen ist die von liegenden Cylindern nach Art von Dampfkesseln, wie sie in einzelnen Fabriken vorhanden ist, und auch von Girard und de Laire beschrieben wird. Diese haben natürlich geringere Durchmesser (selten viel über 2 m), aber größere Länge als die stehenden Blasen. In einer deutschen Fabrik sah ich solche liegende Blasen von 18 t Fassung, mit zwei oder mehr Helmen, welche nach dortiger Aussage sehr gut arbeiteten. In einer anderen Fabrik sah ich solche Blasen für 22 t, welche 48 Stunden zum Abtreiben einer Beschickung brauchten, abgesehen von der Zeit zum Füllen und Abkühlen, so daß man nur zwei Operationen pro Woche machen konnte. Hier sind die Bleche 12 mm unten und 14 mm oben dick, letzteres darum, weil sie da, wo sie nicht in Berührung mit Theer oder Pech stehen, mehr leiden und dünner werden, als die Bodenbleche — eine Beobachtung, welche ich in England bei den stehenden Blasen bestätigt fand. Die Einmauerung der liegenden Blasen geschieht am besten in der Weise, daß die Flamme den Boden der Blase auf etwa zwei Drittel ihrer Länge nicht unmittelbar berührt, sondern durch ein durchbrochenes Schutzgewölbe davon getrennt ist; das letzte Drittel wird von der Flamme direct berührt, wobei der Boden des Feuercanals etwa 30 cm vom Boden der Blase entfernt ist.

In Amerika ist die gewöhnlichste Form der Theerblasen ebenfalls die von horizontalen Cylindern, verfertigt aus Stahlblech von 8 mm, mit nur einer Nietreihe an der Oberseite, etwa 9000 Liter haltend.

Nach meiner Meinung sind liegende Blasen durchaus nicht den stehenden vorzuziehen; sie arbeiten weit langsamer und sie verbrauchen unvergleichlich mehr Heizmaterial. In einer Fabrik, wo liegende Blasen angewendet werden, fand ich einen Verbrauch von 1 t Kohle, oder dem Aequivalent davon an anderem Brennstoff, auf 5 t Theer, während ich in mehreren anderen Fabriken, wo man stehende Blasen hat, nur ein Drittel so viel Brennstoff verbraucht sah.

Eine ganz eigenthümliche Form haben die Blasen der Pariser Gasanstalt. Es sind dies kofferförmige Kessel, mit nach innen eingebogenem Boden, der aber nicht, wie bei den gewöhnlichen Blasen, scharf von den Seiten aufsteigt, sondern in sanfter Krümmung in diese übergeht. Sie fassen nur 6500 kg Theer. Die

Feuerzüge laufen in zwei seitlichen Canälen rings herum. Die Gestalt der Blasen wird durch die Fig. 55 klarer werden, welche aber nur das Princip, nicht die wirkliche genaue Form der Blasen wiedergiebt. Nach der mir dort gegebenen Auskunft ziehe man diese Form von Blasen darum allen anderen vor, weil dabei der geringste Schaden durch Ausdehnung und Zusammenziehung des Eisens bei den Temperaturveränderungen geschehe. Sonst wüßte man in der That keinen Grund für diese Construction anzugeben, welche von vornherein mit dem Nachtheile behaftet ist, daß man zwei Ablaßhähne (einen für jede Seite, wie bei *a* angedeutet) braucht; aber gerade jener Grund scheint durchaus nicht stichhaltig. Nach den vielfachen von mir in Deutschland und England darüber eingezogenen Erkundigungen findet man nirgends bei den sonst üblichen Blasenformen irgend welche Risse oder Verbiegungen in Folge von Temperaturschwankungen, und erklärt überall die Pariser Form für sehr unzweckmäßig.

Fig. 55.



Um übrigens die Betrachtung dieser Art Blasen gleich hier zu Ende zu bringen, sei bemerkt, daß sie in folgender Art eingemauert sind. Der Boden ist wie gewöhnlich durch ein Gewölbe vom Feuer abgeschlossen. Dieses geht zweimal um die Blase herum; im unteren Feuercanal trifft die Flamme nicht direct auf das Eisen der Blase, sondern diese ist durch einen dünnen Chamottestein dagegen geschützt. Im oberen Canale dagegen ist das bloße Eisen dem Feuer ausgesetzt. Ich habe eine ähnliche Einrichtung nirgends anders angetroffen, habe vielmehr überall gefunden, daß das Feuer den Umfang der Blase gleich direct, ohne Verkleidung durch Chamottesteine, berührt, was auch ganz unnöthig scheint, nachdem die Stichflamme bereits an das Bodengewölbe ihre zu große Hitze abgegeben hat. Girard und de Laire[1]) und Wurtz[2]) erwähnten einer Einrichtung, von der man annehmen sollte, daß sie, wenn irgendwo, gerade in Paris gefunden werden würde, nämlich daß man, wenn das Niveau des Theers in der Blase sinke, die oberen Züge abschließe, und das Feuer nur in den unteren circuliren lasse, um eine Ueberhitzung der Blasenwände zu vermeiden. Dem widerspricht aber schon der gerade vorhergehende Satz, wonach die Feuerzüge überhaupt nur den unteren Theil der Blase erhitzen sollen, wonach also die eben erwähnte Einrichtung gar nicht nöthig wäre. Man hat mich denn auch in der Pariser Gasanstalt versichert, daß daselbst keine derartige vorhanden sei, und habe ich sie auch nirgend anderswo gefunden. Man legt eben die Feuerzüge von

[1]) Dérivés de la houille, p. 8. — [2]) Matières colorantes, p. 23.

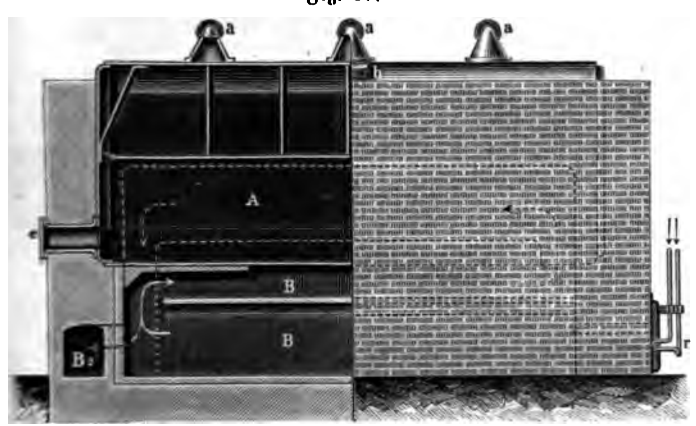
in so an, daß ihr oberster Rand selbst zu Ende der Destillation noch unter dem Niveau des Pechs bleibt, welches ja mindestens die Hälfte vom des Theers einnehmen wird.

ine andere Form von Kofferkesseln, welche in den Petroleum-Raffinerien gebraucht wird, beschreibt Engler (Fig. 56 und 57 [1]). Dieselben 7 m lang, 4 m breit und 3 m hoch, *aa* sind die (drei) Helme, *b* das Mannloch, *cc* drei Ablaßstutzen für die Rückstände. Die Anordnung der Streben im Inneren ist aus den Schnitten klar zu ersehen. Es sind zwei Feuerstellen *rr* vorhanden für flüssige Rückstände (auch bei Theerblasen habe ich die Feuerung mit Kreosotöl gesehen). Die Flamme streicht zuerst durch die überwölbten Züge BB_1, wendet sich am Ende des Kessels wieder nach vorn, steigt in die Höhe, kehrt an beiden Seiten des Kessels zurück und fällt dann hinab in den nach dem Schornstein führenden Canal B_2.

Fig. 56.



Fig. 57.

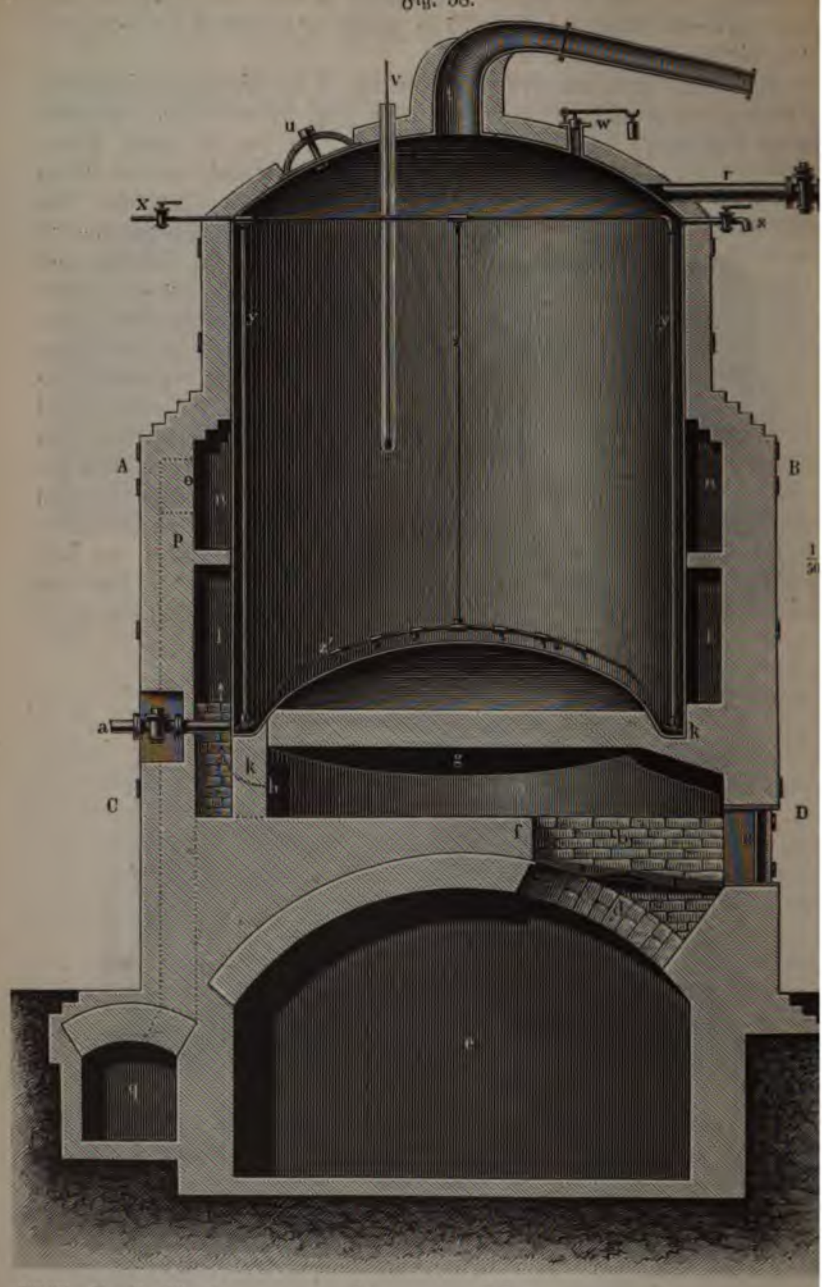


Lennard[2]) hat eine Blase patentirt, bestehend aus einem Cylinder von 6 m messer und 2,25 m Durchmesser versehen mit einem Rührwerk und einert in einem Ofen mit drei Feuerthüren.

C. Berninghaus (D. R.-P. Nr. 4586) empfiehlt ebenfalls eine horizon-Blase mit Rührapparat, welcher einer Schiffsschraube ähnlich sieht.

[1]) Dingl. Journ. 260, 435. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 239.

Fig. 58.

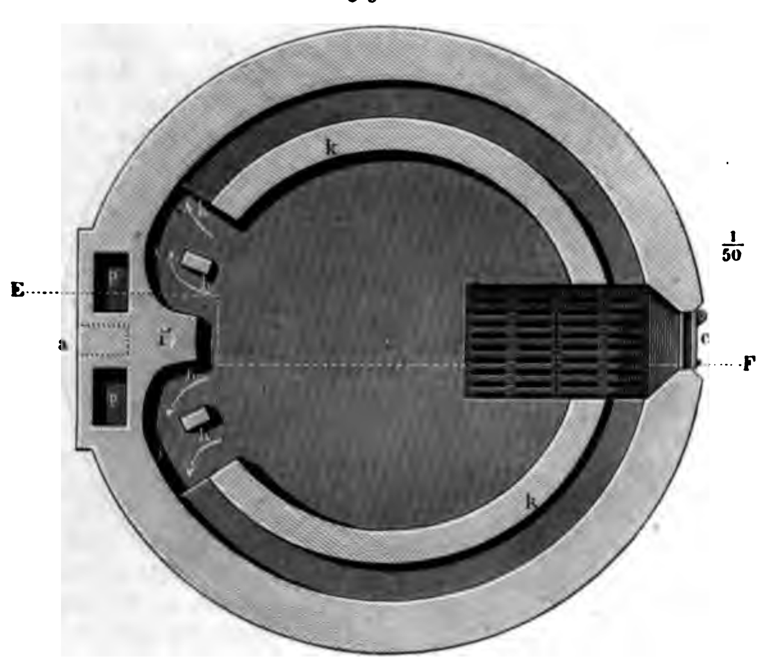


Eine in Schottland gebräuchliche Form von horizontalen Blasen mit Rührwerk wird in Fig. 72 gezeigt werden.

Die verschiedenen zu einer Theerblase gehörigen Theile werden am besten gleich im Zusammenhange mit der Erklärung der Fig. 58 bis 60 beschrieben werden. Diese stellen eine stehende Blase zur Destillation von etwa 25 Tonnen Theer vor, deren Einzelheiten, sowie diejenigen ihrer Einmauerung, nicht die Copie einer speciellen irgendwo befindlichen Einrichtung, sondern aus den mir am vortheilhaftesten erscheinenden Zügen der verschiedenen von mir in Deutschland und England beobachteten Einrichtungen combinirt sind. Es ist also jeder einzelne



Fig. 59.



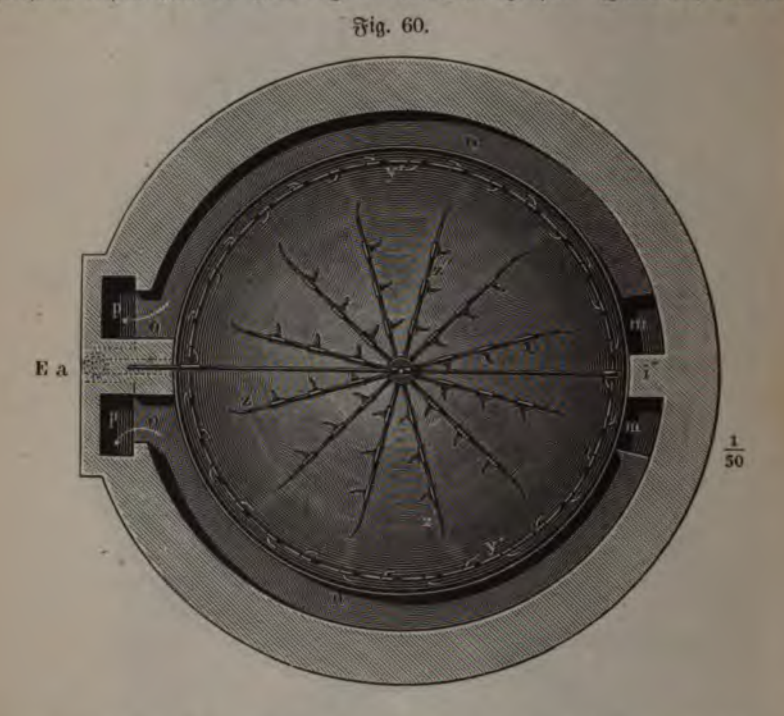
hier (wie im Folgenden) angegebene oder abgebildete Theil wirklich in einer oder der anderen der besten und größten Fabriken im Gebrauch.

Fig. 58 ist ein Querschnitt nach der Linie *EF* der Grundrisse, Fig. 59 ein Horizontalschnitt durch *CD* der Fig. 58, Fig. 60 (a. f. S.) ein Horizontalschnitt durch die Blase selbst, nach *AB* der Fig. 58, alles in $1/_{50}$ natürlicher Größe. Die Blase ist hier 3 m weit und 3,5 m hoch (ohne den Dom), von 10 mm starkem Kesselblech. Die Einwärtswölbung des Bodens entspricht annähernd der Auswärtswölbung des Deckels. Man kann der Blase eine ganz unbedeutende Neigung nach der Seite des Ablaßhahns *a* zu geben, welcher jedenfalls so dicht wie möglich über dem Boden oder sogar in dem flachen Theile desselben angebracht sein muß. Dies ist namentlich zu empfehlen, wenn man auf hartes Pech

arbeitet; wo man, wie in Deutschland gewöhnlich, weiches Pech macht, ist es nicht so dringend nöthig.

Die Blase wird durch den Feuerrost *b* erhitzt, welcher natürlich der Beschaffenheit des zu verwendenden Brennmaterials angepaßt sein muß. Meist feuert man mit Kleinkohle, bisweilen jedoch (namentlich wo die Gasfabriken ihren eigenen Theer destilliren) mit Koks. Letzteres kann der Blase dann schaden, wenn man ihren Boden nicht durch ein denselben völlig vom Feuer abschließendes Gewölbe schützt; doch soll die Anwendung von Dampf zu Ende der Operation selbst in diesem Falle die Feuerung mit Koks ermöglichen. Zuweilen, wenn die

Fig. 60.



Verwerthung der Schweröle gar zu schwierig ist, wird mit diesen selbst gefeuert; die dazu dienenden Einrichtungen sind in dem 4. Capitel beschrieben worden.

Der Feuerraum ist durch eine Thür *c* von der Außenseite zugänglich, und man wird selbstverständlich da, wo eine Anzahl von Blasen arbeiten, dieselben in einer Reihe anlegen, so daß die Feuerthüren alle nach vorn hin zeigen; jedenfalls nach der entgegengesetzten Seite, wie der Ablaßhahn *a* für das Pech. In den meisten Fällen findet man die Aschenfälle, wie sonst gebräuchlich, durch eine große Oeffnung gerade unter der Feuerthür mit der äußeren Luft communicirend. Auf unserer Zeichnung ist aber die Einrichtung einer der größten englischen Fabriken angenommen, in welcher die Mauer unter den Feuerthüren nach vorn geschlossen ist, und die Aschenfälle sämmtlich durch eine Oeffnung *d* mit einem großen, über-

ölbten Canale *e* communiciren, welcher unter der ganzen Blasenreihe hinläuft
d nur von beiden Enden der Batterie aus zugänglich ist. Dies gewährt völlige
icherheit gegen Feuersgefahr für den Fall, daß der Theer in der Blase über-
hen, die Vorlagen erfüllen und aus diesen auslaufen sollte. Allerdings kann
an sich gegen diese Gefahr auch anderweitig schützen, z. B. wenn man die Vor-
gen so anlegt, wie es weiter unten beschrieben werden soll, wobei selbst beim
bersteigen von Theer gar nichts davon an die Blasenfeuerung kommen kann.
ber die hier gezeichnete Einrichtung ist auch wirksam im Falle eines zufälligen
öhrenbruches, und namentlich, wenn das Helmrohr springen sollte; die massen-
ft ausströmenden Theerdämpfe können sich dann nicht, wie bei einem gewöhn-
hen Feuer, im Aschenfall entzünden. Auch gestattet der unterirdische Canal *e*
oße Reinlichkeit. — Recht gut ist es, wenn unter dem Roste ein Dampfrohr
ündet, um den Zug zu befördern, Ueberhitzung des Rostes und Feuerraumes zu
chüten und dadurch Schlackenbildung zu vermeiden.

Die Flamme schlägt über die Feuerbrücke *f* und unter dem Gewölbe *g* hin.
tzteres ist als Tonnengewölbe von der kreisförmigen Mauer *kk* aus geschlagen,
f welcher die Blase ruht, und schließt deren Boden vollständig von der Stich-
amme ab. Der Raum zwischen *g* und dem Boden der Blase ist nur ein Luft-
d, dessen Temperatur durch die unter *g* spielende Flamme allerdings stets hoch
halten wird, aber nie übermäßig steigen kann. In *g* speichert sich so viel Hitze
f, daß man in dem letzten Stadium der Operation gar nicht mehr zu feuern
aucht, namentlich wenn man dann mit Dampf arbeitet oder evacuirt. Das
ewicht der Theerblase, welche auf der Ringmauer *kk* ruht, macht diese letztere
einem sicheren Widerlager für das Schutzgewölbe, welches sonst ganz unab-
ngig von dem Feuerungsmauerwerk ist und daher ohne Störung desselben erneuert
rden kann, wenn es ausgebrannt ist. Die Flamme zieht dann weiter durch
er Füchse *hh* in zwei verticale Canäle *ii*, um an den Cylindermantel der Blase
gelangen. Der massive Pfeiler *i'* zwischen den Canälen *ii* setzt sich bis ganz
en hin fort. In ihm liegt, vor dem Feuer geschützt, aber durch die unmittel-
r daneben hin laufenden Canäle *ii* und *pp* warm gehalten, das Rohr, welches
n Ablaßhahn *a* mit der Blase verbindet. Der Pfeiler *i'* zwingt die Flamme,
h in einen rechten und linken Strom zu theilen, welche in dem Ringcanale *ll* um
n untersten Theil der Blase herumgehen, vorn durch den Pfeiler *i''* an der Ver-
igung gehindert werden, durch die Füchse *mm* in den oberen Ringcanal *nn*
ten, wieder nach hinten gehen und durch *oo* in die senkrechten Schächte *pp*
ünden, welche mit dem Hauptrauchcanal *q* communiciren. Die Schächte *pp*
rden an geeigneten Stellen durch Register unterbrochen, vermittelst derer man
e gleichförmige Erwärmung beider Seiten der Blase sichern kann. Bei niedri-
ren Blasen würde man mit einem einzigen Ringcanale ausreichen, dessen Ab-
llschächte dann vorn, d. h. an der Seite der Feuerung, angebracht sein müßten.
ie beste Weite des Ringcanals ist etwa 225 bis 300 mm.

Die Umfassungsmauer muß, soweit die Feuercanäle laufen, mindestens
38 m stark sein, und sollte dann noch (wie in Fig. 58 angedeutet) durch einige
rke Bandagen armirt sein. Oberhalb der Feuercanäle ist die Blase zum
chutze vor Wärmestrahlung mit einer 0,22 m dicken Mauer umgeben; diese

setzt sich auch noch über den Deckel und am besten auch noch über den aufsteigenden Theil des Helmes *t* fort. Ein solcher Schutz gegen zu schnelle Abkühlung ist um so nöthiger, wenn, wie das zu empfehlen ist, die Theerblasen ganz im Feuer stehen oder doch nur mit einem leichten Wetterdache, etwa von gewelltem Eisenblech, bedeckt, sonst aber frei sind. Etwaige Explosionen oder Brände sind dann viel weniger zerstörend, als wenn sich die Blasen in einem massiven Gebäude befinden. Wenn die Blasen frei stehen, überzieht man das Mauerwerk am besten mit geschmolzenem Pech zum Schutz gegen Regen.

Zur Ausrüstung der Blase gehören folgende Stücke. Die Füllung geschieht durch das mit Schieberhahn oder sonst verschlossene Gußeisenrohr *r*, das man gern recht weit (etwa 0,15 m) nimmt, um nicht zu viel Zeit mit dem Füllen der Blase zu verlieren. Wo man nicht den Theer einpumpt, sondern ihn von einem höher gelegenen Reservoire einfließen läßt, bringt man wohl auch nur ein Fülloch an, das man später durch einen conischen Eisenpflock oder eine Schraube verschließt. Daneben hat man zuweilen ein Loch, durch welches man zugleich auch den Flüssigkeitsstand messen kann; besser als beides aber ist ein 25 mm weiter Ueberlaufhahn *s*. Durch diesen entweicht zuerst die Luft; kommt Theer, so hört man sofort mit der Speisung auf und schließt *s*. Es ist aber schon oben (S. 174) angegeben worden, daß man nach dem Anheizen, während dessen sich das Wasser oben auf dem Theer ansammelt, das erstere von Zeit zu Zeit durch Oeffnen von *s* entfernen kann, was für den Gang der Arbeit von sehr großem Vortheil ist.

Zum Ablassen des Pechs dient der Hahn *a*, von welchem schon früher die Rede war, und welcher später noch genauer beschrieben werden soll. Statt diesen durch ein Rohr von 0,10 m Weite, wie hier, mit der Blase zu verbinden, bringt man manchmal an dieser einen größeren, etwa 0,3 m weiten Stutzen an, welcher durch das Mauerwerk nach außen vorragt und in welchem der Hahn *a* direct steckt. Wenn die Einmauerung wie hier gemacht ist, bleibt das Rohr stets heiß genug, um das Pech darin nie erstarren zu lassen. Man kann aber auch ohne einen Hahn arbeiten, wenn man das Pech mittelst eines Steigerohres durch Dampf herausdrückt (vgl. später).

Die Dämpfe werden durch den gußeisernen Helm *t* abgeleitet, welcher sich von 0,3 m bis auf 0,15 m verjüngt und dann in ein gleich weites, zum Kühlbottich führendes Eisenrohr fortsetzt. Man bringt bisweilen an der Basis des Helmes im Inneren eine Rinne an, welche die in dem aufsteigenden Theile des Helmes sich condensirenden Flüssigkeiten direct nach außen führt, um sie nicht wieder in die Blase zurücktropfen zu lassen, was ein Aufschäumen hervorrufen kann. Diese Einrichtung ist kaum nöthig, wenn man den aufsteigenden Theil des Helmes mit schlechten Wärmeleitern umgiebt. Zuweilen, aber nur hier und da, mündet in den Helm ein Dampfrohr, um denselben bei vorkommenden Verstopfungen durch Durchblasen frei machen zu können. Es wird aber bei einem Helme von obiger Weite, wenn derselbe nur ein wenig Fall hat, nicht vorkommen können, daß er sich verstopft. Ueber die Verbindung des Helmes mit dem Blasendeckel vergl. oben S. 178.

Jede Theerblase muß ein Mannloch haben. Hier ist dieses bei *u* wie bei einem Dampfkessel angegeben, also durch einen mit Schraubenbügel angepreßten Deckel verschlossen; zur Dichtung wird man entweder einen Wulst von fettem Thon oder einen Ring von Asbestpappe nehmen. An manchen Orten versieht aber der Mannlochdeckel zugleich die Function eines Sicherheitsventils. Er besteht dann aus einer auf einen entsprechenden Stutzen lose aufgelegten Platte, deren Verbindungsfugen mit dem Stutzen nur mit irgend welchem, nicht sehr hart werdenden Cemente verstrichen sind. Steigt der Druck in der Blase aus irgend welcher Ursache zu hoch, so wird nur der Deckel abgeworfen, ehe Schaden entstehen kann[1]). In Amerika sind die Blasen zuweilen mit einem Stahlpfropfen versehen, welcher in ein im Deckel befindliches Loch lose eingesteckt ist; wenn Druck entsteht, so wird der Pfropfen herausgeworfen und Dampf entweicht aus der Blase, was ein Zeichen dafür ist, die Feuerthüren zu öffnen und Dampf durch die Schlange zu blasen.

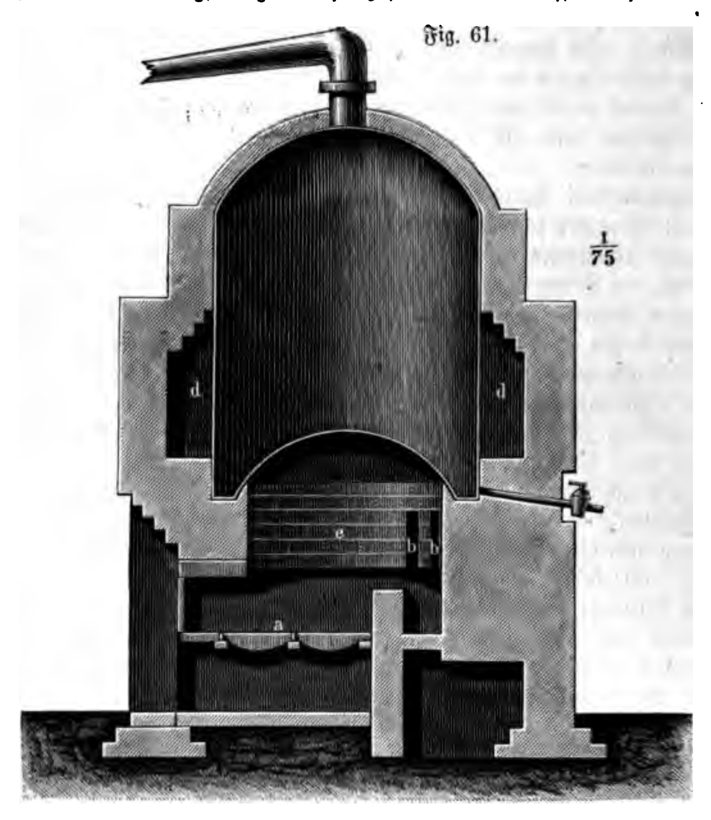
Mangels einer ähnlichen Vorrichtung sollte jedenfalls ein wirkliches Sicherheitsventil vorhanden sein, wie es hier bei *w* gezeichnet ist; doch finden sich noch immer viele Theerblasen ohne ein solches. Recht zweckmäßig ist auch (nach Privatmittheilung von Herrn J. Brönner) die Anbringung eines vom Helme seitlich abführenden Rohres mit einem sich nach unten öffnenden Sicherheitsventile, um beim Uebersteigen des Theers denselben an eine im Freien befindliche, vor Feuer geschützte Stelle zu führen. — Endlich ist noch Anbringung eines Thermometers *v* zu empfehlen, welches in einem unten verschlossenen und mit Eisenfeile oder Quecksilber gefüllten Eisenrohre eingeschlossen ist, das bis etwa über die halbe Tiefe der Blase hinabreicht. Statt dessen haben manche Fabriken Pyrometer von einer der verschiedenen Constructionen, welche meistens nicht sehr verläßlich in ihren Angaben sind. Wenn man im letzten Stadium nicht mit Dampf arbeitet, kann man keinenfalls ein Quecksilberthermometer anwenden, da ja Quecksilber schon bei 360° siedet. Man muß dasselbe also schon vorher aus dem oben erwähnten Eisenrohr herausnehmen. Uebrigens darf man für alle Zwecke dieser Fabrikation auch nicht außer Acht lassen, daß Quecksilberthermometer, welche längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt sind, durch Deformirung des Gefäßes ihre fixen Punkte ganz erheblich ändern (man hat solche Aenderungen bis zum Betrage von 14° constatirt) und daher von Zeit zu Zeit wieder mit einem Normalthermometer verglichen werden müssen. Wenn man dieses unterläßt, können Fehler im Betriebe der Fabrik und Streitigkeiten mit Verkäufern oder Käufern die Folge sein.

Man bemerkt in der Zeichnung noch ein Rohrsystem *xyz* zur Einführung von Wasserdampf in die Blase. Wir werden später sehen, daß man in der Mehrzahl der Fabriken jetzt zu Ende der Operation Dampf einleitet, meist

[1]) Watson Smith (Journ. Soc. Chem. Ind. 1882, p. 342) bezweifelt, daß diese Vorrichtung ihren Zweck erfüllen wird. Entweder würde sie zu fest, und käme dann gar nicht zur Wirkung, oder zu lose, wo dann gegen das Ende des Processes Dämpfe entweichen werden. Aber ich kenne eine sehr große und gut geleitete Fabrik, wo die oben beschriebene Vorrichtung seit langer Zeit zu aller Zufriedenheit angewendet worden ist.

in überhitztem Zustande. Dies geschieht gewöhnlich nur durch ein Röhrenkreuz, mit Löchern in den Armen zum Ausströmen des Dampfes über dem Boden. Hier ist die vollkommenere Einrichtung wiedergegeben, welche in dem englischen Patente von Trewby und Fenner (Nr. 3613, vom 9. September 1879) angegeben ist und in der großen Fabrik zu Beckton functionirt. Der Dampf wird durch ein 25 mm weites Rohr mit Hahn *x* eingeführt, welches im Inneren der Blase drei abwärts steigende Seitenröhren *yzy* abgiebt. Von diesen communiciren *yy* mit einem ringförmigen Rohre *y'*, das in dem tiefsten Theil der Blase

Fig. 61.



liegt, und *z* mit einem Systeme von Zweigröhren *z'z'*, welche den ganzen Boden der Blase bedecken. Sowohl von *y'* als von *z'z'* gehen eine große Menge von offenen, leicht gekrümmten Ausströmungsröhrchen mit verengter Mündung ab. Durch diesen Apparat wird der in *x* einströmende Dampf in sehr viele dünne Strahlen getheilt, welche alle Theile des Bodens der Blase bestreichen, eine Ueberhitzung derselben verhindern und die Dämpfe der schweren Kohlenwasserstoffe mit sich fortreißen. In Folge der großen Oberfläche der Vertheilungsröhren überhitzt sich der Dampf schon in denselben, ehe er zum Ausströmen gelangt, und kann man deshalb einen eigenen Ueberhitzungsapparat entbehren.

Neuerdings hat H. W. Fenner (E. P. Nr. 13629, 1884) die Anwendung eines Rührwerks mit der von Wasserdampf combinirt, indem er eine hohle Welle anbringt, welche von der Mittellinie der Blase geht, mit Zweigröhren zur Dampfvertheilung, was alles durch ein passendes Vorgelege zur Umdrehung gebracht wird.

Die gewöhnliche Art der Einmauerung von englischen Theerblasen zeigt Fig. 61 (nach einer Skizze in Chemistry applied to the Arts and Manufactures, London bei Wm. Mackenzie, Vol. I, p. 499). Hier ist gar kein Schutzgewölbe vorhanden; das Feuer des Herdes *a* schlägt durch die Löcher *b* in der ringförmigen Tragmauer *c* und geht in dem ringförmigen Zuge *d* einmal um die Blase herum. Zur Unterstützung der ringförmigen Tragmauer wendet man wohl auch noch eiserne Querträger an, welche jedoch schnell wegbrennen dürften.

Die Abbildungen in Bolley's Chem. Technol. der Spinnfasern, S. 210 ff., Fig. 46 bis 50, beziehen sich gar nicht auf Steinkohlentheer, sondern auf Braunkohlentheer.

In einer der größten englischen Fabriken fand ich Blasen von der in Fig. 62 skizzirten Einrichtung, welche daselbst schon viele Jahre zu voller Zufriedenheit

Fig. 62.



arbeiten. Man wird dabei bemerken, daß die Wölbung des Bodens viel bedeutender als bei den früher gezeichneten Blasen ist, so zwar, daß der Scheitel der Bodenwölbung bis zur Hälfte des cylindrischen Theils der Blase reicht. In Folge davon dringt die Hitze gut in das Innere der Masse von Theer oder Pech ein, und hält sich zuletzt das Niveau des Pechs über dem der Feuerzüge. Diese Blasen halten 14 Tonnen Theer und brauchen 16 Stunden bis zum Auslaufen des Pechs, so daß man sie alle Tage frisch beschicken kann. Statt eines Ablaßhahns haben sie ein Rohr *a*, welches auf den Boden der Blase hinabreicht und sich außen in einen Hahn *b* und eine

Abzweigung *c* fortsetzt, die in einen verschlossenen Behälter *d* hinabsteigt. Am Schlusse der Destillation und nachdem das Pech nach Erforderniß durch Einpumpen von Theerölen in die Blase weich gemacht worden ist, wird in *d* eine Luftleere hervorgebracht, worauf bei Oeffnung des Hahnes *b* das Pech durch *a* und *c* aufsteigen und nach *d* überfließen wird. — Diese Blasen brauchen nur 1 Tonne Kohlen oder 500 kg Kreosotöl zur Destillation der ganzen Beschickung von 14 Tonnen Theer.

Aehnliche Blasen werden in einer anderen der größten englischen Fabriken verwendet. Diese halten 10 Tonnen; neuerdings hat man dort auch Blasen von 20 Tonnen mit derselben Wölbung oben und unten und demselben Querschnitt, nur mit höherem cylindrischem Theile, gemacht und glaubt dabei an Feuerung zu sparen. Die 10 Tonnen Blasen brauchen 12 Stunden zur Destillation, drei Stunden zur Abkühlung bis zum Ablassen des Pechs und vier Stunden zum Füllen. Es wird hier, wie an verschiedenen anderen Orten, ausschließlich mit Kreosotöl gefeuert, wovon nur 50 bis 60 Gallonen (= 225 bis 270 Liter) für eine Beschickung von 10 Tonnen Theer gebraucht werden, was gewiß mäßig ist.

Aus einer mir 1885 freundlichst gemachten Mittheilung von Herrn John Wyld (Director der Bradforder städtischen Fabrik zu Frizinghall) erhellt, das dort hier und da Theerblasen mit Gasgeneratoren geheizt wurden; aber es ist nicht gesagt, ob dies Vortheil gewährte oder nicht. Es sollte wohl angehen, und die Regulirung des Feuers auch leicht sein; aber eine Brennstofferſparniß möchte ich davon kaum erwarten.

H. W. Fenner (E. P. Nr. 13630, 1884) zwingt die Flamme, den Boden und die Seiten der Theerblasen in eigenthümlicher Weise zu bestreichen.

Condensationseinrichtungen.

Bei Girard und de Laire[1]) ist angegeben, daß man zuweilen für eine Blase drei Kühlschlangen anbringe, welche einzeln durch Hähne zugänglich seien, und welche man nach einander zur Condensation der verschiedenen Fractionen benutze. Die mir bekannten Fabriken wenigstens haben diese Einrichtung nicht (auch nicht diejenige zu La Villette bei Paris), deren Zweck man gar nicht absieht, da ja die Trennung der Fractionen nicht schon in den Kühlröhren, sondern erst in den Vorlagen stattzufinden braucht. Ich habe nirgends mehr als eine Kühlschlange gefunden, aber von sehr verschiedener Art. Die englischen Fabriken haben meist gußeiserne Röhren in Längen von 2,7 und 1,8 m, von 0,10 bis 0,15 m lichter Weite, durch Bogenstücke mit einander verbunden (Fig. 63 und 64). Das ganze Rohrsystem liegt, durch starke (hier nicht gezeichnete) eiserne Stützen gehalten, in einem eisenblechenen Kasten, in dem, da er sonst etwas schmal ausfällt, bisweilen zwei solcher Kühlrohre, zu verschiedenen Blasen gehörig, neben einander angebracht sind. Früher brachte man wohl an den Verbindungsbögen Reinigungsstutzen an, aber diese sind ganz unnöthig, wenn das System hinreichend

[1]) Dérivés de la houille, p. 8 et 10.

Fall hat und der Kühlbottich zu Ende der Operation warm gehalten wird. Immerhin ist es räthlich, für den Nothfall ein Dampfrohr *a* im obersten Kühlrohr anzubringen, so daß man dieses durch Ausblasen reinigen kann. Jedenfalls ist noch ein Dampfrohr *b* zur Erwärmung des Kühlwassers vorhanden. Auch macht man zuweilen den Kühlbottich und die Schlange von quadratischem Grundriß; doch braucht man dann mehr Kühlwasser.

Fig. 63.

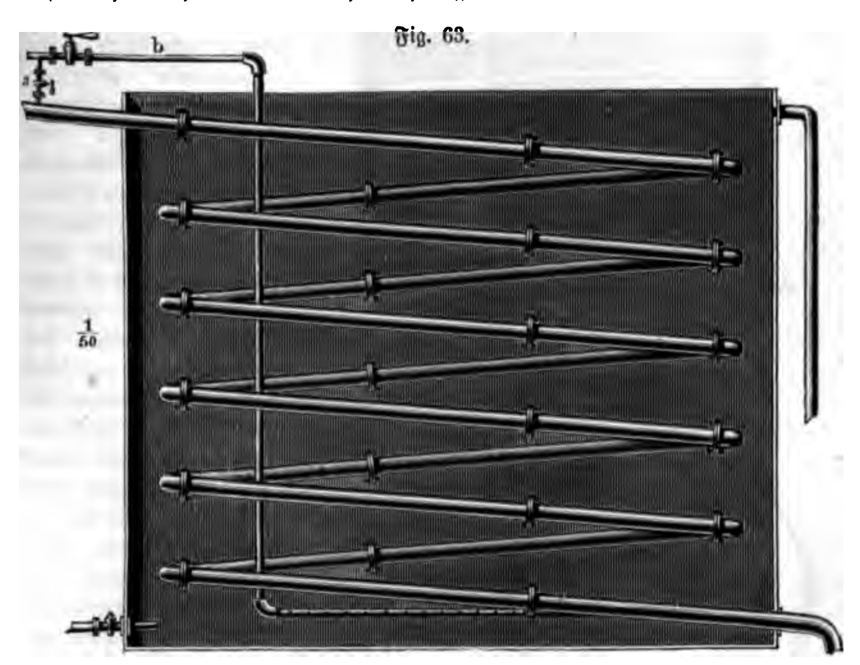
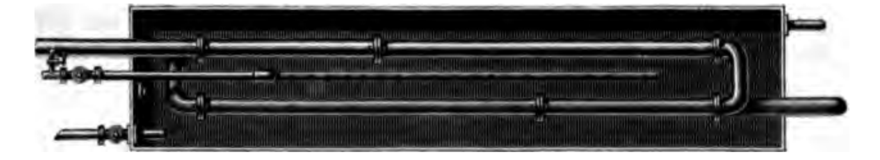


Fig. 64.



Die deutschen Fabriken ziehen Kühlröhren von Schmiedeeisen, manche selbst solche von Blei vor. Im letzteren Falle muß das von der Blase herkommende Rohr von Gußeisen *a* (Fig. 65 a. f. S.) sich mindestens 0,3 m unter das Niveau des Kühlwassers fortsetzen, und erst dann darf sich das Bleirohr *b* anschließen; sonst könnte es sehr leicht vorkommen, daß das letztere im Endstadium der Destillation durch die herüberkommenden Dämpfe zum Schmelzen gebracht wird, da, wo es nicht durch Wasser abgekühlt ist. Bleierne Kühlröhren für Theerblasen sind daher nicht zu empfehlen.

Die Mehrzahl der deutschen Fabriken zieht zur Kühlung schmiedeeiserne gezogene Rohre von 50 mm Weite vor, welche nicht, wie die gußeisernen, an den Verbindungsstellen Unebenheiten und scharfe Winkel haben können. Die Röhren (Fig. 66) werden in drei Viertel eines Kreises gebogen und durch außen aufgeschraubte Flanschen mit einander verbunden. Noch vorzüglicher sind schmiedeeiserne Schlangen aus einem einzigen Stücke, welche am Rhein angefertigt werden. In allen Fällen ruhen diese Schlangen in runden eisernen Kühlfässern, welche, wie auch die der englischen Fabriken, ein Dampfrohr zur Erwärmung des Wassers im letzten Stadium der Destillation haben, falls dies nicht schon von selbst warm genug werden sollte. Die bleiernen oder schmiedeeisernen Röhren kühlen besser als die gußeisernen, wegen ihrer dünneren Wandung; andererseits ist ihr geringer Durchmesser ein Nachtheil, welcher freilich bei Anwendung eines Vacuums während der Destillation weniger in Anschlag kommt.

Fig. 65.

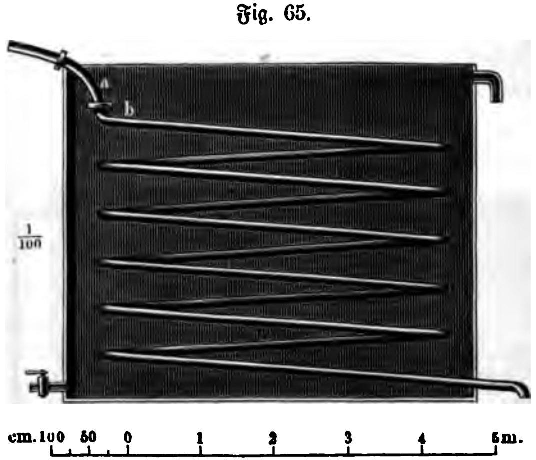
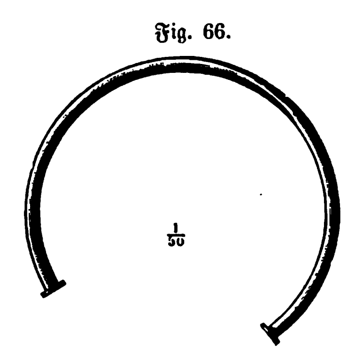


Fig. 66.



Engler (a. a. O.) beschreibt folgendes Kühlsystem aus gußeisernen Röhren, welches in den Petroleumraffinerien zu Baku öfters angewendet wird (Fig. 67 und 68). Vier Röhren liegen in wagerechter Ebene neben einander, verbunden durch Quer-

Fig. 67.

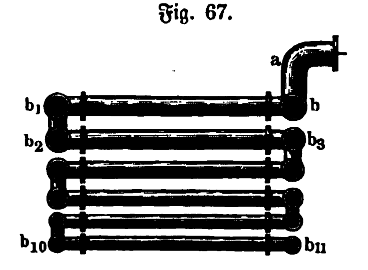
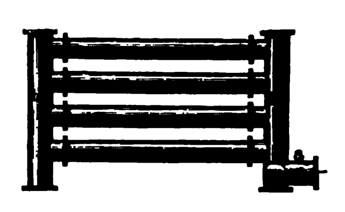


Fig. 68.



stücke b, b_1, b_2 2c., und je sechs solcher Reihen liegen über einander, so daß ein ganzes System aus 24 Röhren besteht, mit einer Gesammtlänge von 60 bis

00 m; die obersten Röhren sind 20 cm, die mittleren 17 cm, die untersten 14 cm weit. Die Dämpfe treten durch a ein, vertheilen sich in dem Querstück b, dann n die vier obersten Röhren, vereinigen sich wieder in b_1, gehen dann abwärts ach b_2 und so immer weiter bis zu dem Abfluß bei b_{11}.

Was die Gesammtlänge der Kühlröhren betrifft, so rechnet man in England 2 bis 60 m Rohrlänge per Blase. In Deutschland nimmt man die Kühlottiche etwa 2 m im Durchmesser und 2 bis 3 m tief, mit eng liegenden Schlangenwindungen des Rohres, also etwa 60 bis 100 m Rohrlänge, je nach er Größe der Blasen.

Als **Kitt** für die verschiedenen Rohrverbindungen 2c. kann man den gewöhnlichen Rostkitt aus Eisenfeilspänen, Schwefel und Salmiak verwenden. Statt dessen kann man auch einen anderen Kitt nehmen, welcher ebenso dicht hält, sich aber leichter wieder entfernen läßt. Er wird bereitet, indem man Kalk u Hydrat löscht und das gesiebte Pulver mit wenig Wasser zu einem steifen Teige von der Consistenz des Glaserkittes knetet; man nennt ihn auch im Englischen lime-putty. Er wird wie der Glaserkitt in die Fugen eingestemmt, erhärtet nach 24 Stunden vollständig und hält ganz dicht gegen Wasser oder Oele n flüssigem oder dampfförmigem Zustande, ohne von der Hitze zu leiden; nur directem Feuer darf man ihn nicht aussetzen. Für **Flanschendichtungen** wendet man wohl jedenfalls am besten Asbestpappe an.

Statt der Kühlröhren kann man auch (J. **Brönner**) einen Doppelcylinder mit Wasserstrom in dem ringförmigen Raume anwenden, wodurch alle Verstopfungen verhütet werden.

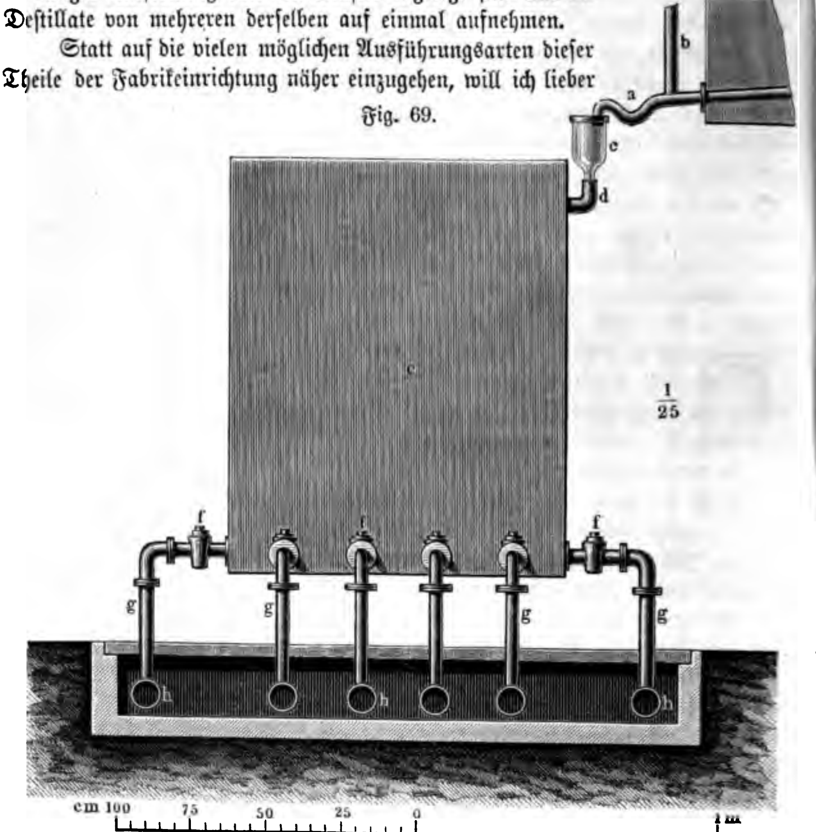
Da wo das Kühlrohr aus dem Bottich herauskommt, ist es ein wenig gekröpft (Fig. 69 a. f. S.), und an dieser Stelle ist ein aufsteigendes Rohr b angebracht, durch welches die permanenten Gase entweichen können, während die flüssigen Producte für sich in die Vorlagen gehen. Wir werden unten sehen, daß die entweichenden Gase nicht direct in die Atmosphäre entweichen, vielmehr durch einen Reinigungsapparat geleitet werden sollten.

Zur Trennung der verschiedenen Fractionen müssen natürlich entsprechend viele **Vorlagen** vorhanden sein, und man muß das aus a auslaufende Product nach Belieben in eine oder die andere Vorlage treten lassen können. Es liegt auf der Hand, daß man sich hierzu sehr verschiedener Einrichtungen bedienen kann. Man muß jedoch dabei immer gewisse Punkte festhalten. Es muß z. B. dafür gesorgt sein, daß die Vorlagen für die ersten Destillate dicht verschließbar seien, um sowohl Verlust als Feuersgefahr zu verhüten. Ferner muß bei der ersten Vorlage eine Einrichtung vorhanden sein, um die Theeröle von dem Wasser ohne Weiteres abzuscheiden. Die Vorlagen für Carbolöl und für die darauf folgenden Schweröle müssen ganz leicht zugänglich sein, um die sich dort ausscheidenden Krystallmassen stets entfernen zu können. Unbedingt muß jede mögliche Vorsorge getroffen sein, um Feuersgefahr zu verhüten; die Vorlagen, wenn sie überhaupt in der Nähe der Theerblasen liegen, müssen daher durch eine massive Mauer von dieser abgeschlossen sein. Der etwa durch einen unglücklichen Zufall in sie übersteigende Theer, welcher sehr leicht aus den Vorlagen selbst auslaufen kann, darf unter keinen Umständen den Weg zu der Feuerung der Theerblasen oder irgend

welcher anderen finden. An manchen Orten sind die Vorlagen nur so groß, daß sie gerade das Product einer Blasenfüllung aufnehmen können; dies hat den Vortheil, daß man schon an der Höhe der Flüssigkeit in ihnen den Gang der Operation in der Blase beurtheilen kann, verlangt aber selbstredend doch andere, größere Vorrathsbehälter für jede einzelne Fraction, in welche der Inhalt der Vorlagen später abzulassen ist. Man findet daher öfter die Vorlagen gleich so angelegt, daß sie eine größere Menge von Producten fassen können, wo sie dann in einiger Entfernung von den Blasen angelegt sind und die Destillate von mehreren derselben auf einmal aufnehmen.

Statt auf die vielen möglichen Ausführungsarten dieser Theile der Fabrikeinrichtung näher einzugehen, will ich lieber

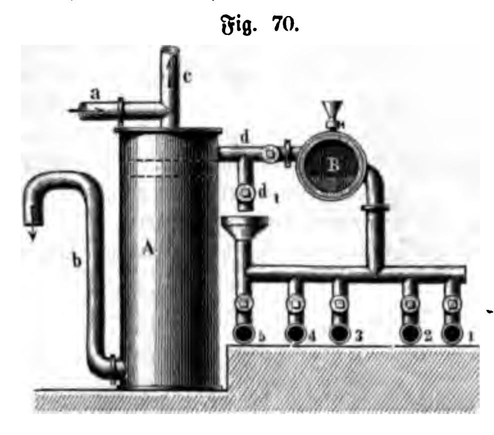
Fig. 69.



nur eine solche näher beschreiben, wie ich sie in einigen der größten Fabriken getroffen habe, und wie sie mir am reinlichsten, praktischsten und sichersten zu sein scheint. Die Destillate jeder einzelnen Blase fließen aus der gekröpften Rohrmündung *a* (Fig. 69) in die Glasglocke *c*, in welcher man den Gang der Arbeit gut beobachten kann. Man kann darin z. B. ein Aräometer spielen lassen, kann daraus beliebig oft Proben entnehmen, und sieht stets, wie schnell die Destillation geht, wie die Producte aussehen rc. Die Glocke *c* ist oben mit einem leicht wegnehmbaren Blechdeckel, der einen Ausschnitt für das Rohr *a* hat, verschlossen. Unten

steckt sie in dem Knierohre *d*, welches die Flüssigkeiten in den dicht verschlossenen Kasten *e* führt; sie läßt sich jedoch herausnehmen und zur Aufnahme des letzten Destillates durch einen Blechtrichter ersetzen. Aus dem Kasten *e* gehen so viele Hähne *ff* ab, als man verschiedene Fractionen auffammeln will. Die Hähne sind einfache, 50 mm weite Gashähne von Gußeisen oder Rothguß; Messing ist wegen des Ammoniakwassers nicht anzurathen; für Kreosotöl und Anthracenöl nimmt man auch besser größere Hähne, bis zu 100 mm Bohrung. Die Hähne *ff* (in unserer Abbildung sechs) sind durch Flanschen mit den Röhren *gg* verbunden, welche als verticale Abzweigungen von den Hauptröhren *hh* abgehen. Die letzteren liegen in einer im Boden versenkten Mauergrube, welche der ganzen Batterie von Theerblasen entlang läuft, so daß die Destillate aller Blasen in diese Röhren gelangen, welche schließlich in beliebiger Entfernung in die Vorrathsbehälter, die eigentlichen Vorlagen, münden. Nur muß man dafür sorgen, daß die Röhren *hh* genügenden Fall haben, und daß die später kommenden Destillate in ihnen nicht zu sehr abgekühlt werden, was eine Verstopfung durch Krystallisation von Naphtalin ꝛc. sicher herbeiführen würde. Schon dadurch, daß die Röhren in der mit Bohlen bedeckten Mauergrube liegen, wird ihre Abkühlung vermieden; zur größeren Sicherheit lassen aber manche Fabriken in diesen Röhren noch Dampfröhren laufen, natürlich nur so weit sie zur Abführung der späteren Destillate dienen. — Ein besonderer Hahn am Boden des Sammelkastens *e* gestattet, Proben aus demselben zu ziehen, oder dessen Inhalt nach Belieben abzulassen. Man kann auch schon in diesem Kasten eine Vorrichtung zur continuirlichen Abführung des Ammoniakwassers anbringen, doch complicirt dieses den Betrieb unnöthiger Weise, und es ist empfehlenswerther, diese Trennung erst in den Vorlagen vorzunehmen.

Fig. 70.



Eine ähnliche Vorrichtung findet sich bei Engler a. a. O. (Fig. 70). Oel und Wasser fließen aus dem Kühler bei *a* in den eisernen Cylinder bei *A*, in welchem die Scheidung von Oel und Wasser erfolgt. Das Wasser fließt durch *b* ab; die Gase entweichen durch *c*; das Oel fließt durch *d* in die Laterne *B*, woselbst sich immer eine kleine Menge Oel ansammelt, welche durch die Glasscheiben beobachtet werden kann. Von da erfolgt die Weiterleitung nach Belieben durch einen der Hähne 1 bis 5. Die schwersten Oele gehen nicht durch die Laterne, sondern durch einen besonderen Stutzen mit Hahn d_1 direct in das Rohr 5. (Dies kann man nur billigen, weil die Laterne sich sonst verschmieren würde.)

Die **Vorlagen** oder **Aufbewahrungsgefäße** für die verschiedenen Fractionen können von beliebiger Gestalt sein, kasten-, cylinder-, dampfkesselförmig ꝛc. Sie sind wohl stets aus Eisenblech und gemacht müssen ganz besonders

dicht genietet und verstemmt sein, weil sonst, namentlich wenn sie auf dem Boden stehen oder gar in diesen versenkt sind, große Verluste durch Undichtheiten eintreten können, ehe man es merkt, was noch dazu den Boden und bisweilen benachbarte Brunnen und Wasserläufe verunreinigt. Selbst vorgängiges Probiren mit Wasser kann nur die gröberen Lecke nachweisen, da die Theeröle viel leichter durch die Fugen jeder Art dringen, als Wasser. Man verabsäume also nicht, neue Gefäße erst einige Zeit zu beobachten; wenn sie im Boden versenkt sind, so muß man einige Tage lang, nachdem sie in Gebrauch genommen sind, einen freien Raum ringsherum lassen, um etwaige Lecke aufzufinden und nachbessern zu können, ehe man wieder auffüllt. Der Boden der Gefäße selbst sollte aus einem Stücke bestehen. Daß man Schutz gegen Verrosten treffen muß, ist selbstredend.

Neuerdings zieht man es an vielen Orten vor, die Vorlagen oder doch die größeren Aufbewahrungsgefäße, in welche diese ihren Inhalt entleeren, in Form liegender oder auch stehender, dampfkesselartiger Cylinder zu bauen, um sie zugleich als Montejus zu benutzen. Statt die Flüssigkeiten aus ihnen durch gewöhnliche Pumpen aufzusaugen, was bei Theerölen wegen der Unmöglichkeit, Fette oder Kautschukdichtungen anzuwenden, große Unannehmlichkeiten hat, werden sie jetzt fast überall durch Luftdruck gepumpt, in der Art, daß eine Pumpe als Luftpumpe (Compressor) fungirt, von welcher die comprimirte Luft nach allen Vorlagen hin abgeleitet werden kann. Die comprimirte Luft drückt dann auf die Oberfläche der Flüssigkeit und zwingt diese, durch ein vom Boden der Vorlage abgehendes Steigerohr mit Hähnen nach beliebigen anderen Orten aufzusteigen. Die sich bewegenden Maschinentheile kommen also gar nicht in Berührung mit den Oelen.

Behandlung der Gase.

Es ist schon vorhin von den permanenten Gasen die Rede gewesen, welche sich während der Destillation entwickeln. Dieselben sind zum Theil brennbar, doch lohnt ihre Verwerthung in dieser Beziehung wohl nie, zumal da man eine nicht unbedeutende Feuersgefahr dabei laufen würde. Sie reißen aber auf mechanischem Wege trotz aller Abkühlung wenigstens im Anfange der Destillation ein wenig von den leichter flüchtigen Theerölen mit, welche man wohl noch gern gewinnen möchte. Außerdem enthalten sie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff (vielleicht Kohlenoxysulfid) und andere unangenehm riechende Gase, und können daher wohl in manchen Fällen zu Klagen von Seiten der Nachbarn Anlaß geben. Gegen das Ende der Destillation entweichen äußerst stechend riechende Dämpfe, welche sich nicht vollständig condensiren lassen. Aus diesen Gründen wird es in manchen Fällen angezeigt sein, diese Gase noch einem Reinigungsprocesse zu unterwerfen. Eine Einrichtung hierfür ist in Fig. 71 und 72 (a. S. 198) dargestellt.

Die Gasabführungsröhren sämmtlicher Kühlschlangen sammeln sich in einem Hauptrohre, welches schließlich bei *a* abfällt und in den eisernen Kasten *bc* eintritt. Dieser ist durch eine, nicht bis auf den Boden reichende Scheidewand *d* in zwei Theile getheilt. Die Abtheilung *b* ist leer und enthält nur am Boden

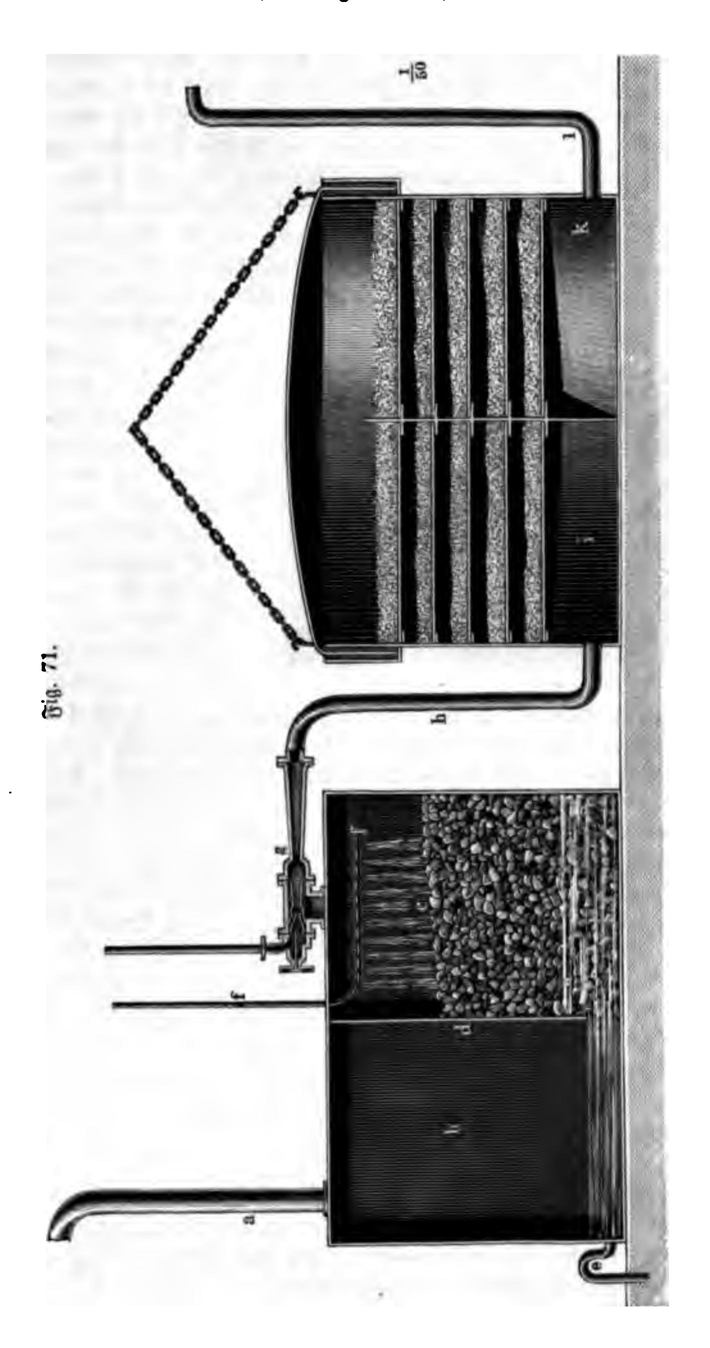
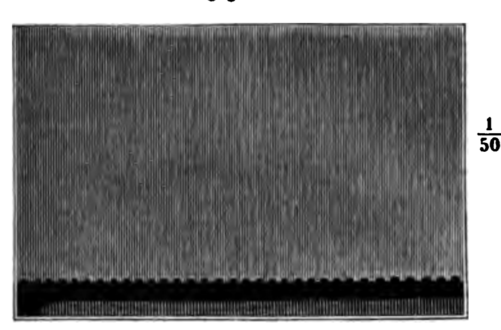


Fig. 71.

Wasser, welches durch das Ueberlaufrohr *e* stets so hoch, wie die untere Kante der Scheidewand *d*, erhalten wird. *c* ist mit Koks oder einem anderen, eine große Oberfläche darbietenden Materiale gefüllt, welches durch das durchbohrte Röhrenkreuz *f* fortwährend mit Wasser besprengt gehalten wird. Die Abtheilung dient also als Scrubber; die Gase werden durch das Wasser gewaschen, und es werden zugleich in Folge der Verlangsamung des Stromes, der großen Reibung an den Koks und der spülenden Wirkung des Wassers die mitgerissenen Oeltheilchen condensirt. Damit das Gas recht gut in viele einzelne Strahlen zertheilt eintritt, ist es zweckmäßig, die Unterkante der Scheidewand *d* auszuzacken, wie es Fig. 72 zeigt. In der Mehrzahl der Fälle wird man das Gas durch ein auf die Abtheilung *c* aufgesetztes Rohr ins Freie oder in einen Schornstein entweichen lassen können; man muß es dann nur so einrichten, daß das Wasser am Boden die Unterkante von *d* nicht vollständig abschließt, so daß das Gas frei durchpassiren kann. Wo es aber sehr darauf ankommt, dem Publicum zu zeigen, daß man alles Mögliche zur Vermeidung von Belästigung gethan hat, fügt man noch einen weiteren Reinigungsapparat an, etwa einen Eisenoxydreiniger *ik*, aus dem das Gas bei *l* in einen Kaminzug entweicht. Das Gefäß *ik* ist dann genau wie die Gasreiniger der Gasanstalten, aber in kleinem Maßstabe, eingerichtet. Der Gasstrom geht in der Abtheilung *i* aufwärts, in *k* abwärts. Will man das Waschen in *c* noch kräftiger machen, so läßt man das Gas geradezu durch das Wasser hindurchströmen, indem man es mit dem Injector *g* aussaugt und durch *h* nach *i* treibt. Im Gefäße *bc* werden die flüssigen Kohlenwasserstoffe so gut wie vollständig zurückgehalten; der Schwefelwasserstoff &c. bleibt in dem Eisenoxydreiniger *ik* und der letzte Rest der riechenden Gase wird in der heißen Feuergasleitung unschädlich gemacht, wohin er durch *l* gelangt. Eine andere Einrichtung zur Vermeidung aller Belästigung, durch Anwendung eines Vacuums nach Boulton's Construction, wird unten beschrieben werden.

Fig. 72.



$\frac{1}{50}$

Betrieb der Theerblasen.

Man beginnt das Beschicken der Blasen mit frischem Theer, wenn sie von der letzten Operation noch ganz warm sind, aber nicht mehr durch den kalten Theer leiden können, also einige Stunden nach dem Ablaufen des Pechs von der vorhergehenden Destillation. Den Theer pumpt man entweder direct ein, oder läßt ihn von einem höher stehenden Reservoir, das schon vorher gefüllt ist, einlaufen. In beiden Fällen wird, um nicht zu viel Zeit hierbei zu verlieren, das

Speiserohr ziemlich weit (etwa 15 cm) genommen. Die Luft entweicht dabei durch die Schlange, oder auch durch einen Lufthahn, wozu auch der Ueberlaufhahn s, Fig. 58 (S. 182), dienen kann. Letzterer gestattet es zugleich, sich einer weiteren Controle über die Füllung der Blase zu entheben. Wo er nicht vorhanden ist, muß man sich durch einen Schwimmer, oder durch öfteres Einführen eines Eisenstabes in ein, später mit einem Schraubenpflock zu verschließendes Loch im Deckel der Blase von dem Stande des Theerniveaus in der Blase überzeugen. Man darf die Blasen bis zur vollen Höhe des cylinderförmigen Theiles, da wo er in den domförmigen Deckel übergeht, füllen. Watson Smith giebt an, daß man bis 22½ bis 30 cm unterhalb des Mannloches, bei dünnen Theeren bis 45 cm darunter, auffüllen könne.

Nach beendeter Füllung schließt man alle Oeffnungen der Blase und beginnt zu feuern. Man kann übrigens das Feuer schon anzünden, sobald die Blase zur Hälfte mit Theer gefüllt ist, so daß dieser über das Niveau der Feuerzüge hinausgeht; obwohl dann noch der Lufthahn offen ist, riskirt man keinen Verlust, weil die Erwärmung der großen Menge Theer eine bedeutende Zeit in Anspruch nimmt und das neu Zulaufende eine fortwährende Abkühlung bewirkt. Hierbei muß man darauf achten, daß die Kühlschlange nicht verstopft ist, was in der Art eintreten kann, daß bei der letzten Operation die Destillation noch langsam fortdauerte, während das Wasser um die Schlange sich abkühlte, so daß sich „grüne Schmiere“ in der Schlange ansammelte. Meistens kann man dieses durch Ausblasen der Schlange mit Dampf entfernen. Sobald die Füllung beendet ist und die Oeffnungen geschlossen sind, beginnt man kräftig zu feuern, und setzt dieses fort, bis die Destillation auf dem Punkte steht, anzufangen. Dies dauert verschiedene Zeit, je nach der Größe der Blase und der Jahreszeit; bei kleinen Blasen (von 5 t Inhalt) vergehen etwa zwei Stunden, bei größeren (von 22 bis 25 t Inhalt) im Sommer fünf, im Winter sechs Stunden bis zum Anfange der Destillation. Schon vorher, etwa eine bis zwei Stunden nach Anfang des Feuerns, fängt der Theer an zu steigen und zu schäumen, und man kann jetzt den größten Theil des Ammoniakwassers durch den Ueberlaufhahn ablassen. Jetzt muß man aber mit dem Feuern schon vorsichtiger sein, damit kein Uebersteigen eintritt, was sonst leicht mit explosionsartiger Heftigkeit geschehen würde. In dieser Zeit bis zum Beginne der Destillation muß der Feuermann stets auf dem Platze sein und die Vorlagen überwachen. Sowie die ersten Tropfen erscheinen, muß er jedenfalls die Feuerthür öffnen und die Gluth mäßigen, denn jetzt ist die Gefahr des Uebersteigens am größten. Bei richtiger Bedienung der Blase sollte dies nie eintreten; kommt es aber doch vor, so hilft das Oeffnen der Feuerthür, Schließen des Schiebers &c. gar nichts, weil die in der großen Masse des Theers, dem Eisen und Mauerwerk aufgespeicherte Wärmemenge zu groß ist; selbst völliges Ausziehen des Feuers, was doch nur angeht, wenn die Blase völlig isolirt ist, wirkt nicht augenblicklich. Dagegen kann man sich dadurch helfen, daß man den Deckel der Blase mit kaltem Wasser begießt, welches ja gewöhnlich aus dem Kühlbottich nahe zur Hand ist. Dieses Mittel ist auch anzuwenden, wenn man wegen irgend eines Vorfalles die Destillation so schnell als möglich unterbrechen will; bei schmiedeeisernen Blasen kann es diesen nichts schaden.

Folgende Zeichen gestatten es, den bevorstehenden Beginn der Destillation schon einige Zeit vorher zu erkennen. Am Ausgange des Kühlrohrs erscheinen Dämpfe, häufig stoßweise, und einzelne Tropfen condensiren sich allmälig daraus. Der Helm wird warm, dann auch das Kühlrohr, da wo es noch nicht in das Kühlwasser eintaucht. Schon jetzt muß man das Feuer mäßigen, denn die Destillation wird fast unmittelbar anfangen. Noch mehr ist dies geboten, sobald ein continuirlicher Strahl zu rinnen anfängt; jetzt wird man jedenfalls die Feuerthür aufmachen oder noch besser den Schieber schließen. Wenn die Hitze in diesem Stadium irgendwie zu hoch steigt, so erfolgt das Sieden unter heftigem Stoßen und Schäumen, und schlimmstenfalls schwillt die Masse auf einmal enorm an und steigt über. Die Neigung des Theers zum stoßweisen Kochen wird nur durch seinen Gehalt an Wasser verursacht und ist um so größer, je mehr Wasser vorhanden ist. Es ist schon mehrfach erwähnt worden, wie man das letztere, und damit das Stoßen und Schäumen, verringern kann (vgl. besonders S. 172 bis 175).

Während der ersten Destillationsperiode entwickeln sich permanente Gase, Wasser (Ammoniaksalze enthaltend) und die leichtest flüchtigen Oele des Theeres, welche aber stets mehr oder weniger auch von den schwerer flüchtigen Bestandtheilen mit fortnehmen, theils in Folge der Dampfspannung, welche die letzteren schon besitzen, theils auf mechanischem Wege. Man muß während dieser ersten Periode im Kühlbottich reichlich Wasser laufen lassen, nicht nur, weil man es jetzt mit den leichtest flüchtigen Theerölen zu thun hat, sondern auch namentlich, weil die Condensation des Wasserdampfes und Ammoniaks viel Wärme frei macht. Jedoch genügt ein Wasserrohr von 25 mm Durchmesser bei 5 m Druckhöhe für einen Kühlbottich einer Blase von ca. 20 t Inhalt.

Man fängt als erste Fraction fast überall dasjenige auf, was zugleich mit Wasser hinüberkommt, und die erste Vorlage enthält also zugleich Ammoniakwasser und Theeröle. Die letzteren bezeichnet man mit verschiedenen Namen; deutsch als Vorlauf, Essenz, leichte Naphta ꝛc., französisch als essences legères, englisch als first runnings, first light oils, crude naphtha. Das Wasser macht, je nach seiner vorgängigen Entfernung, mehr oder weniger von dem Volum des Destillates aus; man überzeugt sich von diesem Verhältnisse, indem man eine Probe des aus dem Kühlrohr Rinnenden in einem Glascylinder auffängt, in dem sich Naphta und Wasser augenblicklich von einander absondern, die Naphta oben, das Wasser unten. Natürlich kommt anfangs das meiste Wasser mit wenig Oel, später weniger Wasser mit mehr Oel, und oft gelingt es, den Punkt, wo das Wasser aufhört mitzukommen, ziemlich scharf als Endpunkt der ersten Periode festzuhalten, um die Vorlage dann zu wechseln. Noch sicherer ist es, wenn man darauf wartet, bis die Destillation nachläßt. Man nennt dies in England „the break“. Jetzt kommt manchmal ein oder zwei Stunden fast gar nichts hinüber, als ein wenig Wasser, und von dem eigenthümlichen Geräusche, welches durch das Poltern oder Prasseln des Wasserdampfes in der Blase erzeugt wird, nennt man diese Periode in England „the rattles“. Wahrscheinlich kommt dieses Nachlassen in der Destillation daher, daß die Wasserdämpfe eine bedeutende Menge von Oelen, deren Siedpunkt weiter über dem des Wassers liegt, mit fortführen, und daher, wenn das Wasser aufhört zu destilliren, zunächst die Temperatur höher steigen

muß. Die Ursache des Prasselns ist das Zurückfallen in die Blase von Wasser, welches verdampft war und sich noch innerhalb der Blase condensirt hatte. Wenn dieses mit dem, jetzt weit über 100° erhitzten Theer zusammenkommt, so verdampft es plötzlich in beinahe explosiver Art, was das Prasseln hervorbringt. Etwas Aehnliches bemerkt man oft, wenn man im Laboratorium wasserhaltige Naphta destillirt. Wenn die Temperatur hoch genug gestiegen ist, hört das Prasseln auf und das Destillat kommt jetzt in dickem, ruhigem Strahle hinüber, wo man dann fast immer die Vorlage wechselt, und das neue Destillat als „Leichtöl“ (second light oils, huiles legères) auffängt.

Das Aufhören des Mitkommens von Wasser ist für sich allein kein sicheres Zeichen für das Wechseln der Vorlage, denn manchmal kommt ein wenig Wasser nicht nur während der ganzen folgenden Destillationsperiode, sondern sogar noch mit dem Schweröle (von dem Hydratwasser des Phenols). Man achtet daher auch auf den Geruch, das specifische Gewicht und die Menge des Destillates, sowie auch, wenn ein solches vorhanden ist, auf das Thermometer in der Blase. Der Geruch, welcher sich natürlich nicht gut definiren läßt, zeigt dem Arbeiter in der Regel ganz deutlich, wenn er von dem Vorlauf zum Leichtöl übergehen muß; der erstere riecht viel durchdringender als das letztere, und der Uebergang zwischen beiden ist in dieser Beziehung ein ziemlich plötzlicher. Das specifische Gewicht nimmt langsam zu, doch hat das Aräometer beim Steinkohlentheer nicht entfernt dieselbe Bedeutung, wie bei den anderen Theerarten.

Wenn man nach den Angaben des Thermometers in der Theerblase (S. 187) arbeitet, so macht man z. B. folgende Fractionen, welche hier gleich sämmtlich angeführt werden sollen:

1. Vorlauf bis 105 oder 110°,
2. Leichtöl bis 210°,
3. Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) bis 240°,
4. Schweres Oel (in Deutschland auch grünes Oel genannt) bis 270°,
5. Anthracenöl über 270°.

An anderen Orten mag man wohl etwas abweichend fractioniren, was zum Theil auch mit der Stellung des Thermometers in der Blase zusammenhängt. So macht man z. B. in einer anderen (deutschen) Fabrik folgende Fractionen:

1. Leichtes Oel mit Ammoniak bis 165 oder 170°,
2. Mittelöl (für Carbolsäure und Naphtalin) bis 230°,
3. Schweröl bis 270°,
4. Anthracenöl.

Nach Girard und de Laire[1]) macht man folgende Fractionen:

1. Huiles legères, von 30 bis 140°, specif. Gew. 0,780 bis 0,850,
2. Huiles moyennes, von 150 bis 210°, specif. Gew. 0,830 bis 0,890,
3. Huiles lourdes, von 220 bis 350° und darüber, specif. Gew. 0,920 bis 0,930.

(Die specifischen Gewichte sind entschieden unrichtig und bezeugen wiederum eine unerklärlich oberflächliche Verwechselung mit Paraffinölen.)

---

[1]) Dérivés de la houille, p. 10.

Bei Theeren von bekannter Beschaffenheit gehören zu den wichtigsten Kennzeichen für das Wechseln der Vorlagen die Zeit der Destillation und die Menge des Destillates. Erstere wechselt selbstverständlich sehr nach der Größe und zum Theil auch nach der Gestalt, der Einmauerung etc. der Blase. Hierüber werden einige Angaben am Schlusse dieses Capitels erfolgen, ebenso über die Menge des Destillates. Hier sei nur noch einmal darauf hingewiesen, daß man nach letzterer nur dann gehen kann, wenn jede Blase ihre eigenen Vorlagen besitzt, was bei einer größeren Anzahl derselben sehr complicirt wird.

Es sei schon hier bemerkt, daß man öfters versucht hat, gleich bei der ersten Destillation des Theers die Producte in eine größere Anzahl von Fractionen zu spalten. Alle diese Versuche sind mißlungen, und dabei wird es wohl auch bleiben. Man bekommt unter keinen Umständen dabei irgendwie reinere Producte und erspart keine einzige der späteren Rectificationen, hat also die ganze Mühe umsonst. Dies liegt in der Natur der fractionirten Destillation, welche erst in neuerer Zeit durch eine Reihe von Arbeiten [1]) aufgeklärt worden ist. Die verschiedenen Bestandtheile einer Mischung destilliren nämlich nicht einfach nach der Ordnung ihrer Siedepunkte, nicht einmal mit Berücksichtigung der Dampftension der noch nicht am Siedepunkt angelangten Körper, sondern man muß auch noch die Dampfdichte in Betracht ziehen. Man findet nach Dossios und Wanklyn die Quantität jedes einzelnen Bestandtheiles, welcher bei einer gewissen Temperatur überdestillirt, wenn man seine Dampfspannung beim Siedepunkte der Mischung mit seiner Dampfdichte (oder, was dasselbe ist, seinem Moleculargewichte) multiplicirt. So siedet z. B. Holzgeist (CH_4O, Moleculargewicht = 32) bei 60°, Jodmethyl (CH_3J, Moleculargewicht = 142) bei 72°; aber aus einer Mischung von beiden destillirt mehr von dem letzteren. Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt 47°) und 9 Thln. Alkohol (Siedepunkt 78°) siedet constant bei 43 bis 44° und behält bei der Destillation seine Zusammensetzung. Die Flüssigkeit, welche die höchste Dampfspannung hat, destillirt daher nicht nothwendiger Weise am schnellsten, denn was ihren Begleitern an Spannung fehlt, das können sie durch ihre größere Dampfdichte ersetzen. Wenn man die Tension mit t, die Dampfdichte mit d bezeichnet, so ist für verschiedene Flüssigkeiten $x = ktd$, wobei k eine für jeden einzelnen Fall durch Versuche zu ermittelnde Constante bedeutet. Wenn die Dampfdichten und Tensionen einander umgekehrt proportional und die Werthe von k gleich sind, so werden die Producte $k_n t_n d_n$ alle gleich sein, d. h. die Mischung wird während der ganzen Destillation unverändert bleiben. Homologe Reihen, deren einzelne Glieder also um CH_2 verschieden sind, sind aus diesem Grunde durch Fractioniren schwer zu trennen; denn während die Dampfspannung mit jedem CH_2 sinkt, steigt die Dampfdichte. Dies erklärt auch, warum so viele Körper in einem Strome von Wasserdampf viel schneller destilliren, weil dieser zu den leichtesten Körpern gehört, während ihre Dämpfe gewöhnlich schwer sind. Bei vermin-

[1]) Dossios, Jahresber. f. Chem. 1867, S. 92; Wanklyn (Philosophical Magazine (4) **45**, 129); Glashan (eb. p. 273); Naumann (s. u.); Thorpe (Journ. Chem. Soc. 1879, **35**, 544); F. D. Brown (eb. p. 547; 1881, **39**, 304); Konovalow, Bericht d. chem. Gesellsch. 1881, S. 2224 u. 2678 u. a. m.

dertem Drucke wird, wie man früher annahm, der Unterschied zwischen den Dampftensionen verschiedener Flüssigkeiten vergrößert, während die Dampfdichten gleich bleiben[1]); daher sollten sie sich leichter von einander trennen lassen, woher der günstige Erfolg der Exhaustoren bei der Gasfabrikation, wie auch bei der Theerdestillation (s. später) zu erklären wäre. Nach neueren Untersuchungen tritt jedoch diese leichtere Trennung nicht ein, indem auch bei vermindertem Drucke die Siedepunkts-Intervalle ziemlich dieselben bleiben.

Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt bei der Destillation einen Siedepunkt, der niedriger ist, als jener der flüchtigeren Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff (Siedepunkt 47°) und Wasser siedet bei 43° ꝛc. Naumann[2]) hat diese Beobachtung verallgemeinert und gefunden, daß der constante Siedepunkt des Gemisches stets niedriger liegt, als der des flüchtigen Bestandtheiles; auch ist das Mengenverhältniß ein constantes, nämlich ebenfalls gleich dem Verhältniß der Dampfspannungen beider Bestandtheile, gemessen bei der Siedetemperatur, multiplicirt mit deren Moleculargewichten. Auch dieses Verhalten ist von Wichtigkeit für die Theerdestillation, weil bei derselben Wasser und nicht damit mischbare Oele zusammen in Betracht kommen. Obwohl z. B. bei 98° die Spannung des Naphtalindampfes nur 20 mm, die des Wassers 712 mm ist, so gehen doch bei dieser Temperatur 49,4 g Wasser mit 8,9 g Naphtalin über.

Kaum ist es nöthig zu sagen, daß überhaupt die Grenze zwischen den einzelnen Fractionen keine ganz scharfe ist und daß man in verschiedenen Fabriken auch verschieden verfährt. Hier wird die Vorlage etwas früher gewechselt als da; das geht schon recht deutlich aus den vorhin gemachten Temperaturangaben hervor. Ja an manchen Orten macht man gar keinen Unterschied zwischen Vorlauf und Leichtöl und fängt alles als Rohnaphta auf, bis das specifische Gewicht 1,0 erreicht ist. Hiernach muß sich eben die weitere Verarbeitung der Oele richten. Jedenfalls findet man in der ersten Vorlage Wasser und Vorlauf (resp. Leichtöl) zusammen, letzteren auf ersterem schwimmend. Das Wasser ist stark ammoniakhaltig, stimmt in jeder Beziehung mit dem Ammoniakwasser der Gasfabriken überein und wird wie dieses weiter verarbeitet; hiervon handelt das letzte Capitel. Beide Flüssigkeiten trennen sich sofort scharf von einander; das Wasser wird entweder von unten abgepumpt, oder durch ein vom Boden der Vorlage ausgehendes und wieder nach oben steigendes Rohr continuirlich nach einer daneben stehenden Vorlage abgeleitet, oder derselbe Zweck durch eine nicht bis auf den Boden der Vorlage gehende Scheidewand erreicht ꝛc.

Leichtöl.

Die zweite Fraction (wenn man überhaupt das vor dem Carbolöl Kommende in zwei Fractionen trennt) fängt da an, wo die Destillation nach einiger Unterbrechung wiederum, und zwar jetzt ganz glatt, ohne Gefahr des Uebersteigens, und in vollem Strahle vor sich geht. Dieses Destillat ist nicht mehr naphtaartig, sondern mehr öliger Natur; man nennt es in Eng-

---

[1]) Winkelmann, Pogg. Ann. N. F. 1, 430. [2]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 1877, 1421; 1819, 2014, 2099.

land „light oil“ schlechthin, oder „second light oil“; in Frankreich huile legère; in Deutschland Leichtöl oder Mittelöl; doch schließt letzteres schon die nächste Fraction mit ein, welche wir als „Carbolöl“ bezeichnen. Wir werden diese zweite Fraction hier einfach als „Leichtöl“ unterscheiden. Man fängt als solches in den englischen und französischen, und zum Theil in den deutschen Fabriken das Destillat auf, bis sein specifisches Gewicht demjenigen des Wassers gleich kommt. Um dies zu probiren, läßt der Arbeiter einige Tropfen in einen mit Wasser theilweise gefüllten Cylinder laufen und schüttelt um; wenn das Oel in einzelnen kugelförmigen großen Tropfen in dem Wasser schweben bleibt, so hat es gerade 1,0, und es ist jetzt Zeit, die Vorlage zu wechseln und auf „Carbolöl“ einzustellen. Wo man nach einem in den Theer selbst reichenden Thermometer arbeitet, wird dieser Punkt bei etwa 210° eintreten. Man sieht schon hieraus, daß das Leichtöl schon Phenol (Siedepunkt 180°) und Naphtalin (Siedepunkt 217°) in Menge enthält, doch muß man bedenken, daß in dem oberen Theile der Theerblase, dem Helme ꝛc. immer eine gewisse Abkühlung stattfindet und daß sich dort die Dämpfe wieder theilweise condensiren; daher kommt die Hauptmenge, namentlich des Naphtalins, erst in der nächsten Fraction. Wenn ein Hauptgewicht auf Phenol und Naphtalin gelegt wird, so richtet man auch die Fractionirung dem entsprechend ein. In diesem Sinne ist das zweite auf S. 187 gegebene Beispiel zu verstehen, wo das von 165 oder 170° bis 230° übergehende „Mittelöl“ weitaus den größten Theil des Phenols und Naphtalins umfassen wird, namentlich wenn sich das Thermometergefäß nicht im Theere, sondern im Dampfe befindet.

Eine andere zuweilen angewendete Probe für den Uebergang von Leichtöl zu Schweröl ist die, daß man einige Tropfen des Destillates auf ein kaltes Stück Eisen fallen läßt. Wenn sie durch Krystallisation von Naphtalin erstarren, so ist es Zeit zum Umstellen; doch gilt dies nur für den Fall, daß man kein „Carbolöl“ als solches auffängt (s. unten).

Während der Destillation des Leichtöles, also sobald die Unterbrechung (the „break“) eingetreten ist, kann man ohne alle Gefahr des Uebersteigens das Feuer verstärken, obwohl selbst jetzt fast immer noch ein wenig Wasser mitkommt, vermuthlich in Folge der Spaltung von Hydraten des Phenols. Da jetzt die Temperatur der Dämpfe höher ist und weit mehr von diesen herüberkommt, so wird das Kühlwasser bald warm; man darf aber doch nur wenig oder gar kein frisches Wasser zulaufen lassen, so daß das Kühlwasser zu Ende der Leichtölperiode etwa 40° Wärme hat. Wenn man auf „Mittelöl“ in dem eben angegebenen Sinne arbeitet, muß man noch höher, etwa auf 50 bis 60°, gehen. Später muß man mit dem Zulassen von kaltem Wasser ganz aufhören und ist sogar manchmal genöthigt, den Kühlbottich durch Einblasen von Dampf auf die nöthige Temperatur zu erwärmen, wozu dann das Dampfrohr unten in vielen Löchern ausmünden sollte (*b*, Fig. 63, S. 191), weil gerade in den untersten Windungen des Kühlrohrs die Gefahr der Verstopfung am größten ist. Eine solche tritt in noch höherem Grade gegen Ende der ganzen Destillation ein, wie wir später sehen werden; doch kann man sie stets ohne Schwierigkeit überwinden, wie denn die englischen Fabriken manchmal nicht einmal ein Dampfrohr im Kühlbottich besitzen.

Wenn man die Temperatur des Kühlwassers zu niedrig hielte, so würde in der späteren Zeit der Leichtölperiode schon Naphtalin auskrystallisiren und das Kühlrohr verstopfen, wodurch natürlich eine höchst bedenkliche Spannung in der Theerblase entsteht. Die, wenn auch selten, vorkommenden Explosionen solcher Blasen rühren wohl gewöhnlich von einer Vernachlässigung in dieser Beziehung, entweder während der Naphtalin- oder während der Anthracenperiode, her. Auf der anderen Seite darf man zu Anfang der Leichtölperiode das Wasser doch noch nicht warm werden lassen, weil dann noch ganz erhebliche Mengen von Benzol, und noch viel mehr Toluol, Xylol etc. hinüberkommen. Gerade darum scheint es in vieler Beziehung sehr zweckmäßig, erst dann zu fractioniren, wenn Benzol und seine Homologen sicher fast ganz hinüber sind, und man im „Mittelöl“, bei warmem Kühlwasser, nicht mehr wesentlich auf sie zu rechnen braucht.

Ob eine Verstopfung eingetreten ist oder nicht, wird der Arbeiter am leichtesten an der Stelle des Kühlrohrs sehen, wo es aus dem Kühlfaß heraustritt, und wo es stets gekröpft sein muß, um das Gasabführungsrohr anbringen zu können. Hier muß das Rohr warm sein und das Destillat muß continuirlich ausfließen; am besten sieht man dies, wenn sich dort eine Glasglocke (*c*, Fig. 69, S. 194) befindet. Wo ein Zwischengefäß (*e*, Fig. 69) mit Hähnen für die verschiedenen Fractionen vorhanden ist, könnte das Destillat in diesem, oder in den die Producte abführenden Röhren *gg* krystallisiren. Dies wird gerade darum nicht so gefährlich sein, weil sich erst das ganze Gefäß *e* füllen darf, ehe das Kühlrohr selbst verstopft wird. Man wird es am Erkalten des Gefäßes *e* oder der Hähne *f* bemerken; wenn die Leitungsröhren *h* in der Erde liegen, bedeckt sind, hinreichend Fall haben und nicht zu weit verlaufen, werden sie sich nicht leicht verstopfen, sollten aber der Vorsicht wegen doch stets mit Dampfhähnen zum Durchblasen von Wasserdampf versehen sein.

Wo man mit Absaugen durch eine Luftpumpe oder einen Injector, in der später zu beschreibenden Weise, arbeitet, kann man die Gefahr einer Verstopfung des Kühlrohrs als gar nicht existirend betrachten. Jedenfalls muß übrigens auf der Blase ein Sicherheitsventil oder eine dasselbe ersetzende Vorrichtung vorhanden sein, z. B. ein nur lose aufgekitteter Deckel auf dem Mannloch (S. 187).

Um der Explosionsgefahr durch Verstopfung der Kühlschlange vorzubeugen, schlägt J. Vaughan[1]) vor, die Blase durch ein bis fast zum Boden reichendes und durch den Deckel aufsteigendes, recht weites Rohr mit einem größeren, neben dem Ofen, tiefer als die Blase, gelegenen cylindrischen leeren Kessel zu verbinden. Das Verbindungsrohr trägt an seiner höchsten Stelle eine Erweiterung und in dieser befindet sich ein durch sein eigenes Gewicht sich schließendes Ventil. Das ganze Rohr ist möglichst warm gelegen. Bei etwa eintretender Spannung im Inneren der Blase steigt deren Inhalt durch das Verbindungsrohr auf, hebt das Ventil und tritt in den leeren Cylinder ein. Augenscheinlich kommt dies ganz auf dasselbe, wie die von Brönner vor vielen Jahren getroffene Einrichtung (S. 187), heraus.

---

[1]) Engineer 1880, 5, 298; Chem. Industrie 1880, 205.

Carbolöl.

Was nun herüberkommt, nachdem das specifische Gewicht auf 1,0 gestiegen ist, wurde in der früheren Zeit der Theerdestillation oft gar nicht mehr fractionirt, sondern gleich bis zum Ende der ganzen Arbeit auf einmal aufgefangen und als „Schweröl" oder „Kreosotöl" (huiles lourdes, creosote oil, heavy oil, dead oil) an die Holz-Imprägniranstalten verschickt, ohne es irgend weiteren Manipulationen zu unterwerfen. Nur bisweilen bot sich eine Gelegenheit dar, den ersten und den letzten Theil des Schweröles besonders zu verwenden, den ersten für Carbolsäure, den letzten als Schmieröl. Wenn man es speciell auf Carbolsäure abgesehen hatte, so machte man früher kaum eine besondere Fraction dafür, sondern trieb nur das Leichtöl, welches ja ohnehin den größten Theil des eigentlichen Phenols enthält, etwas weiter. Freilich kommt Phenol und seine Homologen, wie wir im achten Capitel sehen werden, stets noch weiter im Schweröl vor, und bedingt, wie man früher annahm, zum großen Theil dessen Wirksamkeit als Holzconservirungsmittel; es ist aber, wenn überhaupt möglich, sehr schwierig und kostspielig, reines Phenol aus eigentlichem Schweröl zu machen, und geschieht daher wohl nur ausnahmsweise. Daher ist man, seitdem die Theerfarbenindustrie, die Pikrinsäurefabrikation, die Desinfection und die Medicin (namentlich auch die Chirurgie) großer Mengen von Phenol benöthigen, dazu übergegangen, eine besondere Fraction zu machen, welche speciell reich an diesem Körper ist und daneben stets sehr viel Naphtalin enthält. Obwohl nämlich die Siedepunkte dieser Körper ziemlich weit aus einander liegen (180 bis 217°), so wird doch eine sehr große Menge von Naphtalin schon weit unter diesem Siedepunkte mit hinübergerissen, und andererseits wird Phenol noch über seinen Siedepunkt hinaus in dem Theerrückstande zurückgehalten. In England, wo man nicht mit dem Thermometer arbeitet, läßt man das Leichtöl scharf abbrechen, wenn das Destillat = 1,0 wird; auch kann man schon aus der gelberen Farbe des Destillates und seinem veränderten Geruche einen Schluß ziehen. Man läßt alsdann ein bestimmtes Quantum des jetzt herüber kommenden Schweröles als „carbolic oil" in eine besondere Vorlage fließen und wechselt, wenn dieses Quantum übergegangen ist, zu dem eigentlichen „creosote oil" um. In Deutschland nennt man die erste dieser beiden Fractionen wohl schon „Kreosotöl" und die zweite dann „Schweröl", aber um eine Verwechselung mit dem Creosote oil der Engländer zu vermeiden, wollen wir sie hier als „Carbolöl" bezeichnen. In zwei Londoner Fabriken ist das Quantum, das von einer Blasenfüllung von 2000 bis 2500 Gallonen Theer als Carbolöl abgenommen wird, 100 Gallonen, d. i. ungefähr 4 oder 5 Gewichtsprocente vom Theer. Gewöhnlicher Lancashire-Theer giebt 5 Volumproc. gutes Rohphenol, welches 65 Volumproc. einer Carbolsäure giebt, die bei gewöhnlicher Temperatur schon mit Leichtigkeit krystallisirt (Watson Smith, Journ. Chem. Soc. **49**, 21).

In Deutschland richtet man sich mehr nach dem Thermometer, was sicher rationeller ist. Es ist schon oben erwähnt, daß man in einer der von mir besuchten Fabriken als Carbolöl die zwischen 210 und 240° übergehende Portion auffing, wobei aber wohl jedenfalls das Thermometergefäß in den Theer selbst

eintauchte, während in einer anderen das „Mittelöl“ zwischen 170 und 230° aufgefangen wurde. Letzteres dürfte wohl am meisten zu empfehlen sein, weil man hier einen geeigneten Spielraum unter dem Siedepunkt des Phenols und über demjenigen des Naphtalins läßt.

Das reichliche Auskrystallisiren von Naphtalin beim Erkalten ist ein Zeichen, daß von jetzt ab nicht mehr viel Phenol kommen wird und daß man daher die Vorlage für Schweröl wechseln soll. Naphtalin ist nämlich in Phenolen viel leichter löslich, als in den schweren indifferenten Theerölen, und wird daher im Destillate größtentheils gelöst bleiben, so lange noch erheblichere Mengen von Phenolen dabei sind, dagegen beim Erkalten massenhaft auskrystallisiren, wenn das Destillat sehr wenig Phenol mehr enthält; doch leidet diese Regel viele Ausnahmen.

Jede Fabrik muß es natürlich für sich ausprobiren, welche genaueren Bedingungen von ihr für die Begrenzung dieser Fraction einzuhalten sind, je nach der Größe und Gestalt ihrer Blasen, der Stellung des Thermometers, der Qualität des Theeres rc. Das Maßgebende wird sein, daß bei der darauf folgenden Behandlung des Carbolöls auf rohe Carbolsäure die richtige Beschaffenheit derselben erreicht wird, wie sie im achten Capitel beschrieben werden wird. Das Naphtalin kommt ohnehin stets in mehr als genügender Menge mit, und krystallisirt beim Erkalten dieser Fraction in sehr reichlicher Menge aus. Nur ausnahmsweise enthalten die Theere so wenig Naphtalin, daß dasselbe sich hierbei nicht schon theilweise ausscheiden kann. Man muß deshalb die früher beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gegen das Verstopfen des Kühlrohres, der Leitungsröhren rc. beobachten.

Schweröl.

Die nach dem Carbolöle kommenden Oele, das eigentliche Schweröl, enthalten zunächst noch immer viel Naphtalin, und lassen gewöhnlich etwas davon herauskrystallisiren, wenn man sie in einer flachen Schale erkalten läßt. Nach einiger Zeit jedoch hört dies auf; das Naphtalin tritt soweit zurück, daß es in den übrigen flüssigen Kohlenwasserstoffen auch nach dem Erkalten völlig gelöst bleibt, und da das Phenol und seine Homologen, welche den Producten einen scharfen, frictionsbefördernden Charakter geben, schon früher aufgehört haben, so besitzt der jetzt kommende Theil einen milderen, mehr wirklich öligen Charakter, welcher das Product zur Verwendung für Wagenschmiere tauglich macht. Man nennt es daher in England auch „soft oil“ oder „liquid creosote oil“. Es kommt gewöhnlich, wenn etwa die Hälfte alles Schweröles (gerechnet bis zur Destillation auf hartes Pech) hinübergegangen ist. Ehe das Anthracen eine technische Verwerthung hatte, ließ man bisweilen, wo sich Absatz dafür fand, besonders als im Anfang der sechziger Jahre der amerikanische Bürgerkrieg den Preis des wichtigsten Rohmaterials der Wagenfettfabrikanten, des Harzes, enorm in die Höhe getrieben hatte, die ganze zweite Hälfte des Schweröles, anfangend vom „soft oil“ und einschließlich der letzten, butterähnlich erstarrenden Antheile, als „Schmieröl“ in eine besondere Vorlage fließen, oder man trennte auch noch den ersten von dem letzten Theil, ungefähr dem, was jetzt als Anthracenöl aufgefangen

wird. Man unterschied dann den ersten Theil, welcher ganz flüssig bleibt und frisch eine gelbgrüne, später ins Dunkelbraune übergehende Farbe zeigt, als „gelbes Kreosot“ (yellow creosote), welches als Schmiermittel einen geringeren Werth als der zweite, butterartig erstarrende Theil, das „solid creosote“ oder „green grease“, besitzt. Auch jetzt geschieht dies wieder in einigen Fabriken.

Anthracenöl.

Neuerdings wird wohl nur ausnahmsweise eine Trennung des Schweröls in der Absicht vorgenommen, um daraus ein Schmiermaterial zu gewinnen, welches immerhin als solches einen untergeordneten Werth besitzt und dem Harzöl oder den Petroleumschmierölen hierin weit nachsteht. Man trennt vielmehr von dem Schweröl nur die letzte Fraction, das Anthracenöl, ab, und verwendet alles übrige zusammen in der im achten Capitel zu beschreibenden Weise. Um so wichtiger ist aber jene letzte Fraction geworden, seitdem einer ihrer Bestandtheile, das Anthracen (früher Paranaphtalin genannt), durch Gräbe's und Liebermann's Entdeckung der künstlichen Darstellung der Krappfarbstoffe aus demselben (1868) zu dem weitaus werthvollsten Producte der Theerdestillation geworden ist. In Schottland, wo der zu Gebote stehende Theer zu wenig Carbolsäure und Anthracen ergiebt, macht man diese Trennung nicht, sondern fängt alles zusammen als Kreosotöl zum Imprägniren auf.

Der Beginn der Anthracenölperiode wird entweder nach äußeren Anzeichen oder nach dem Thermometer, allenfalls auch nach der Quantität des Destillats bemessen. Man rechnet gewöhnlich, daß etwa das letzte Sechstel des Schweröls (von 1,0 specif. Gew. bis zu hartem Pech gehend) als Anthracenöl fällt. Als letzteres kann man auffangen, wenn die Periode vorbei ist, wo das Destillat auch nach völligem Erkalten flüssig bleibt, wo also wieder eine Ausscheidung von Festem beginnt. Wo man mit dem Thermometer arbeitet, nimmt man 270° als Anfangspunkt an. In diesem Falle findet man Uebereinstimmung aller Angaben, vermuthlich, weil jetzt das Thermometergefäß überall sich nur im Dampfe befindet. In England fängt man übrigens öfters noch erstes und zweites Anthracenöl (green oil oder red oil) besonders auf, und sammelt hier zuweilen die Hälfte alles Schweröls als Anthracenöl auf.

Beendigung der Destillation.

Diese richtete sich früher nur danach, ob man weiches oder hartes Pech in der Blase zurücklassen wollte. Zuweilen, aber selten, hörte man schon auf, wenn das Leichtöl völlig hinübergekommen war; was dann zurückbleibt, wurde in England „Asphalt“, in Frankreich „brai liquide“ genannt und bei Straßenpflasterungen, zum Schutze von der Erdfeuchtigkeit ausgesetzten eisernen Reservoiren und ähnlichen Zwecken verwendet (s. Cap. 6).

Fast immer ging man weiter und arbeitete entweder auf weiches oder auf hartes Pech (brai gras — brai sec; soft pitch — hard pitch). Weiches

Pech erhält man, wenn man nur etwa die Hälfte alles Schweröls abdestillirt, also etwa bis zum Anfange des „soft oil“; mittelhartes Pech, wenn man noch das soft oil und etwa das erste Anthracenöl fortnimmt; hartes Pech, wenn man die Destillation bis zum Schluß fortsetzt, wie es gleich beschrieben werden soll. Die Eigenschaften dieser Pechsorten werden im nächsten Capitel beschrieben werden.

Seitdem gerade das Anthracen das gesuchteste und werthvollste Product der Theerdestillation geworden ist, führt man wohl allenthalben, wenigstens in einigermaßen größeren Fabriken und da, wo nicht der Theer ganz besonders anthracenarm ist (vgl. S. 208), die Destillation bis zu Ende, so daß schließlich hartes oder doch ziemlich hartes Pech in der Retorte zurückbleibt. In England und Frankreich läßt man das Pech oft auch in diesem Zustande ausfließen; oft aber, und in Deutschland wohl immer, verfährt man anders, wie wir sehen werden.

In der letzten Periode der Destillation muß man den Wasserzufluß im Kühlbottich ganz abstellen und das Wasser in demselben ins Kochen kommen lassen; je nach den Umständen wird man dies sogar durch Einleiten von Dampf befördern müssen. Das Destillat scheidet jetzt ein Gemenge von Anthracen, Phenanthren, Carbazol 2c., später auch Chrysen, Pyren 2c. ab und wird gewöhnlich später so reich an diesen Körpern, daß es beim Erkalten zu einer dicken, butterartigen Masse erstarrt, und ein Verstopfen aller Röhren herbeiführen würde. Dies muß man natürlich durch Warmhalten des Kühlbottichs und der Leitungsröhren vermeiden. Bei der Anwendung von Dampf und ganz sicher bei der eines Vacuums (s. unten) tritt es ohnehin nicht ein. Das ablaufende Oel soll etwa 60° warm sein. Wenn man bis zu hartem Pech geht, so wird die Destillation im letzteren Stadium wieder sehr träge; ihr Aufhören bestimmt sich nach der Art des Erstarrens und nach der Quantität des Destillates, nach der Destillationszeit und nach dem eigenthümlichen, jetzt wieder wechselnden, Geruche. Das Thermometer nützt hier nichts mehr, weil man gewöhnlich Dampf mit anwendet; übrigens würde ohne dieses ein Quecksilberthermometer jetzt gar nicht mehr anwendbar sein, weil die Temperatur im Innern der Blase jetzt wohl 400° erreichen wird. Bei den Theeren, welche zu wenig Anthracen 2c. enthalten, um erstarrende Destillate zu geben, muß man sich an die übrigen Kennzeichen halten. Oft richtet man sich auch nach dem Aräometer; wenn z. B. dasselbe im Destillate 1,080 bis 1,090 zeigt, behält man im Rückstand noch mittelweiches Pech, bei 1,120 schon hartes Pech; doch stimmt dies nicht für alle Theersorten, und muß für jede besonders ausprobirt werden. Sobald das Destillat einen gummischleimartigen Zustand annimmt, muß man aufhören, da dieses Product, obwohl es noch Anthracen enthält, sich nicht filtriren läßt.

Wenn man die Destillation zu lange fortsetzt, so wird dadurch Schaden in mehrfacher Beziehung gestiftet. Erstens wird dadurch das Anthracen zu sehr mit Pyren und Chrysen verunreinigt. Zweitens wird das Pech schon halb koksartig; schlimmstenfalls läuft es gar nicht mehr aus, aber selbst, wenn es dies thut, erstarrt es nicht in glasiger, sondern in poröser, blasiger Form, und ist dann ganz unverkäuflich. Drittens leidet selbstverständlich die Blase sehr unter dieser Behandlung.

E. Kopp[1]) schlug vor, aus den Theerblasen nur 120 bis 150 Liter Schweröl abzutreiben und das zurückbleibende weiche Pech, in welchem (aus der Turiner Gasfabrik stammend) er 4 bis 6 Proc. Anthracen[2]) gefunden hatte, in einem besonderen Gefäße bis zu hartem Pech zu destilliren. Das Gefäß solle mehr breit als tief, das Abzugsrohr weit sein, nur 15 bis 20 cm über dem Niveau des siedenden Pechs einmünden und sich sogleich abwärts neigen, um die schweren Dämpfe besser abzuleiten. Gegen das Ende solle man dies noch durch überhitzten Wasserdampf oder einen Strom von Luft erleichtern; letztere werde besser durch eine glühende, mit Holzkohlen gefüllte Röhre geleitet und dadurch in ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff verwandelt. Während der Destillation solle man durch ein Rohr, welches durch den Deckel der Blase bis halb in das Pech hinunter geht, ebensoviel geschmolzenes Pech nachlaufen lassen, als Oel überdestillirt, im Ganzen also halbmal so viel, als die Blase zu Anfang enthielt. Der Dampf oder das Gas solle entweder unmittelbar über der Oberfläche des siedenden Pechs oder in dasselbe einströmen. Zuletzt solle man, wenn der Blasenrückstand zu dickflüssig geworden ist, denselben nach Verschluß des Kühlrohres durch den Dampf- oder Luftstrom unter stärkerem Drucke austreiben. — Es ist mir nicht bekannt, ob der Kopp'sche Vorschlag irgendwo ausgeführt worden ist. Der Theil desselben, welcher von der Beförderung der Destillation durch einen Dampf- oder Gasstrom handelt, ist auch von anderen Seiten gemacht und ausgeführt worden (s. unten). Es hinterbleibt also wesentlich noch der Vorschlag, die Destillation bis zu hartem Pech nicht in demselben Gefäße von Anfang bis Ende durchzuführen, sondern den letzten Theil derselben, vom weichen Pech an, in einem besonderen, besser dafür geeigneten Gefäße vorzunehmen. Das wäre nicht leicht, und würde nur lohnend sein, wenn eine Mehrausbeute an Anthracen dabei einträte, wofür aber keine Beweise vorliegen. Zu unterscheiden von dieser Destillation des *weichen* Pechs, wobei schließlich hartes Pech zurückbleibt, ist diejenige von *hartem Pech selbst* bis zu Koks, welche im nächsten Capitel erwähnt werden soll.

Beförderung der Destillation im letzten Stadium durch Wasserdampf, Vacuum rc.

Abgesehen von dem, was beim zu frühen Ablassen des harten Pechs vor sich gehen könnte, leidet naturgemäß der Boden der Theerblase im letzten Stadium der Destillation, wo die Hitze schon sehr hoch gestiegen ist, ganz bedeutend, vor Allem, wenn er nicht durch ein Gewölbe vom Feuer abgeschlossen ist. Zugleich wird es den sich jetzt entwickelnden Dämpfen der schwerst flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche selbst sehr schwer sind, nicht mehr so leicht, aus der Blase, in welcher ja das Niveau der Masse schon sehr abgenommen hat und deren oberen Theil man ja gar nicht heizen darf, hinaus und in das Kühlrohr zu kommen. Ein

[1]) Bolley-Kopp's chem. Techn. der Spinnfasern S. 381. [2]) Diese Angabe klingt unwahrscheinlich hoch; man muß sich eben vergegenwärtigen, daß damals noch gar keine genaueren Anthracen-Bestimmungsmethoden existirten.

Theil dieser Dämpfe condensirt sich daher wieder in der Blase selbst, und die Destillation geht sehr träge vor sich. Je länger sie dauert, desto mehr Gelegenheit haben die Kohlenwasserstoffe, sich in Kohlenstoff und permanente Gase zu spalten (S. 15). Es ist daher angezeigt, in diesem Stadium die Destillation durch ein schnelles Fortführen der Dämpfe zu befördern, was man thun kann entweder mit Hülfe von (überhitztem) Wasserdampf u. dgl., oder eines Vacuums, oder beidem.

Wasserdampf scheint schon seit langer Zeit zur Beförderung der Destillation angewendet worden zu sein, nicht nur im ersten Stadium derselben, wovon wir schon oben S. 170 ff. gehandelt haben, sondern wiederum im letzten Stadium [1]), wo man ihn natürlich nur im überhitzten Zustande gebrauchen kann. In diesem Stadium hat er einen mehrfachen Zweck. Erstens hilft er bei der Fortführung der Dämpfe mit, wie schon erwähnt; hierdurch wird die Zeitdauer der Destillation erheblich verkürzt und zugleich etwas Mehrausbeute an Oel erzielt. Zweitens wird bei seiner Anwendung ein Verstopfen der Kühlröhren weniger leicht eintreten können. Drittens (und dies ist einer der wichtigsten Gesichtspunkte) wird das Ansetzen von harten Krusten an dem Boden der Theerblase dadurch erschwert, indem die Temperatur gerade des Bodens verhältnißmäßig niedrig gehalten und alles fortwährend umgerührt wird, so daß ein Verkoken und Anbrennen des Pechs an diesem nicht eintreten kann. In der That behaupten Trewby und Fenner, daß bei ihrem oben (S. 188) erwähnten und in dem Fig. 58 und 60 (S. 182 u. 184) abgebildeten Systeme ein Ansetzen von Koks in der Blase gar nicht mehr vorkomme, und ein Reinigen der Blase durch Aushauen ganz überflüssig werde, wofür die langjährige Erfahrung der großen Fabrik in Beckton bei Woolwich spricht. Anderweitig hat man so günstige Erfahrungen nicht gemacht, und findet, daß sich doch allmälig Koks in den Blasen ansammelt, vielleicht aber nur, weil man sonst die Einführung des Dampfes nur durch ein einfaches Röhrenkreuz u. dgl. mit Ausströmungslöchern bewirkt, während bei Trewby und Fenner's System in Folge der zahlreichen und zweckmäßig angeordneten Ausströmungsöffnungen jeder Theil des Bodens der Blase vom Dampfe bestrichen wird. Ich habe daher gerade ihr (in der großen Fabrik zu Beckton allgemein eingeführtes) System meiner Zeichnung der Theerblase zu Grunde gelegt, ohne damit eine Verantwortung dafür übernehmen zu wollen, ob dieses System nicht etwas zu complicirt und dem Verstopfen der einzelnen Ausströmungsröhrchen zu sehr ausgesetzt ist. Natürlich wird irgend eine ähnliche Einrichtung ziemlich dasselbe leisten. Die in Audouin's Patent von 1872 beschriebene, aber nicht gezeichnete Einrichtung

---

[1]) Vgl. z. B. das englische Patent von Cormack, Nr. 1368, 2. Juni 1864. Nach Watson Smith hat John Barrow in Manchester seit etwa 1865 Dampf angewendet. Nach Auskunft von S. B. Boulton wäre die Anwendung von Wasserdampf 1865 in einem von Gesner veröffentlichten englischen Werke beschrieben, und von Boulton und Audouin 1865 und 1866 praktisch probirt worden. Audouin erwähnt Dampf auch in seinem Patent von 1872, aber nur als Mittel zum Umrühren. Jedenfalls ist die Anwendung von Dampf erst seit 1881 oder 1882 allgemein geworden, und sind seitdem die Klagen über schnelles Durchbrennen der Blasen und Explosionen ganz verstummt.

bestand in der Aussendung von Strahlen von Kohlensäure, Rauchgasen, Dampf und dergleichen in allen Richtungen, vorzugsweise nach unten und in der Nähe des Bodens und der Seiten der Blase.

Der in Theerblasen angewendete Wasserdampf wird meist bei einem Drucke von 3 bis 5 Atmosphären angewendet.

Es fragt sich nun, in welcher Weise der Dampf überhitzt wird. In einer deutschen Fabrik besteht dafür ein System von schmiedeeisernen Röhren, 18 mm weit, von circa 10 m Gesammtlänge, aber schlangenförmig hin- und hergebogen, so daß es nur eine Grundfläche von etwa 1 × 1 m einnimmt, in einem backofenförmigen Raume über dem Feuergewölbe angebracht. Der Kesseldampf wird, ehe er in diesen Ueberhitzer eintritt, erst in einem Ueberspritztopf von mitgerissenem Wasser befreit, und kommt dann in dem Ueberhitzer selbst auf 275° C. Wo das Dampfrohr wieder heraustritt, ist es mit einem dicken Ueberzuge gegen Abkühlung versehen und verläuft nun oberhalb des (dampfkesselartigen) Theerkessels, in welchen es, über dessen Länge hin vertheilt, vier Abzweigungen absendet. Jede derselben ist außer mit ihrem eigenen Regulirungshahne auch mit einem eigenen Lufthahne versehen, durch welchen man zuerst den Dampf einen Augenblick ausströmen läßt, um etwa doch verdichtetes Wasser auszublasen, ehe man den nach dem Kesselinnern führenden Hahn öffnet. Diese Einrichtung besteht dort schon seit 1873 und hat sich gut bewährt. Der Dampf wird eingelassen, wenn man auf Anthracenöl arbeitet, also wenn die Temperatur der Blase auf 276° gestiegen ist. Von jetzt ab bis zum Schlusse der Destillation wird gar nicht mehr gefeuert, weil die in dem unter dem ganzen Theerkessel hin verlaufenden Gewölbe angesammelte Hitze, zusammen mit dem überhitzten Dampf zur Destillation völlig ausreicht. Nach Abtreibung des Anthracenöls wird Kreosotöl in die Blase eingepumpt, um weiches Pech oder präparirten Theer 2c. zu machen (vgl. Cap. 6) und dadurch die Temperatur so weit erniedrigt, daß man die Blase sofort ablassen und von Neuem füllen kann.

Ein ähnliches System, mit vollständig getrocknetem und dann überhitztem Dampfe, fand ich in einer anderen deutschen Fabrik auf die Blasen von der gewöhnlichen cylindrischen Gestalt mit einwärts gewölbtem Boden angewendet und zur Zufriedenheit arbeitend.

Manche englische Fabrikanten wenden gar nicht überhitzten Dampf an, da sie finden, daß der in ihrem Röhrensystem in so vielen dünnen Strahlen durch den Theer geführte Dampf sich schon im Theer selbst auf die Temperatur desselben überhitzt, worin sie gerade einen der Vortheile ihres Apparates sehen. Aber auch in einer deutschen Fabrik, wo man den Dampf einfach durch ein Röhrenkreuz am Boden der Blase einleitete, fand ich, daß man die früher dort fungirenden Ueberhitzer weggeworfen hatte und sich mit dem Trocknen des Dampfes begnügte, weil derselbe sich ohnehin im Theer selbst genügend überhitze. Nur müsse man beim ersten Anlassen vorsichtig sein — augenscheinlich damit nicht durch Mitreißen von Wasser eine Explosion eintritt, wie das wirklich in Theerfabriken schon mehr als einmal geschehen ist, wenn flüssiges Wasser mit dem auf 300° und darüber erhitzten Blaseninhalt in Berührung kam. Aus diesem Grunde dürfte doch wohl ein schwaches vorgängiges Ueberhitzen wenigstens zur Sicherung einer voll-

ständigen Trocknung jedenfalls zu empfehlen sein, um so mehr, als man dasselbe jederzeit ohne Kosten bewerkstelligen können wird.

Die Anwendung von trockenem Wasserdampf im letzten Stadium der Destillation hat auch noch den Vortheil, daß man beim Ablassen des Pechs keine Luft in die Blase einzulassen braucht, was immerhin möglicherweise zu Entzündungen oder gar Explosionen führen könnte.

Cabot[1]) will die Destillation des Anthracens durch Einblasen von Leuchtpetroleum in die Masse begünstigen, ein Verfahren, dessen Werth man sehr bezweifeln muß.

Mechanisches Rühren in Theerblasen.

Zuweilen wird der Inhalt von Theerblasen mechanisch umgerührt, um eine Ueberhitzung des Bodens am Ende der Operation zu vermeiden. Solche Apparate sind in mehreren Patenten erwähnt, wie in denen von Lennard, von Berninghaus, von Fenner (S. 181 u. 189); auch in dem von Audouin (Nr. 1456, 1872), hier zugleich mit dem Umrühren durch einen Strom von Leuchtgas, Kohlensäure, Luft, Rauchgasen oder Dampf. Auf diesem Wege sollen 10 bis 15 Proc. Anthracen mehr als gewöhnlich gewonnen werden.

Man findet mechanische Rührer namentlich dann vortheilhaft, wenn man einen an Kohlenstoff (mechanisch übergerissenem Koksstaub und chemisch ausgeschiedenem Kohlenstoff) sehr reichen Theer, der häufig vorkommt, zu destilliren hat. Dieser Kohlenstoff verursacht die Bildung von harten Krusten am Boden der Blasen. Man kann dies vermeiden, entweder durch Einblasen von überhitztem Dampf, wie oben beschrieben, oder durch mechanisches Umrühren vermittelst einer sich drehenden Welle, welche Ketten auf dem Boden nachschleppt. Bei einem Versuche mit einem solchen Rührwerk fand man nach 15 Operationen den Boden der Blase noch fast ganz rein, und hatte dabei erhebliche Ersparniß an Heizkohle gehabt. Die Nietenköpfe sowohl als auch die Kettenglieder schleifen sich allerdings ab, und es stellte sich nach sechs Monaten als nothwendig heraus, die Kette zu erneuern und den Boden wieder frisch zu nieten; aber letzteres könnte man durch Versenken der Nietköpfe vermeiden. Der Boden zeigte keine Deformation. Nur auf diesem Wege war es möglich gewesen, solche Theere bis zu hartem Pech zu destilliren, welches dann wieder durch Zusatz von Schweröl weich gemacht wurde[2]).

Bei gewöhnlichen Theeren scheinen Rührwerke in den Blasen keinen Vortheil zu bieten, wie man z. B. in Beckton bei den Fenner'schen Rührern gefunden hat, im Vergleich mit dem bloßen Einblasen von Dampf während des späteren Destillationsstadiums.

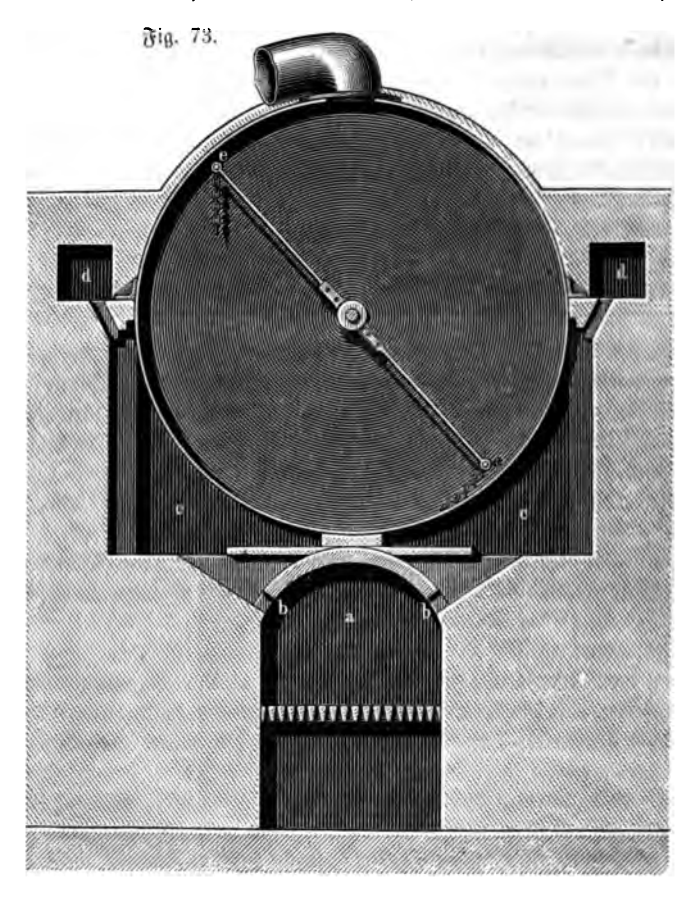
In einigen schottischen Fabriken wird mechanisches Rühren nicht während der Destillation selbst, sondern am Ende derselben ausgeführt, nämlich wenn man das Schweröl zum Weichmachen des Pechs einpumpt. Dies geschieht in der Fabrik zu Dalmarnock bei Glasgow (George Millar & Co.), deren Blasen

---

[1]) Amer. Patent Nr. 184 142. [2]) Wagner-Fischer's Jahresb. 1885. S. 464.

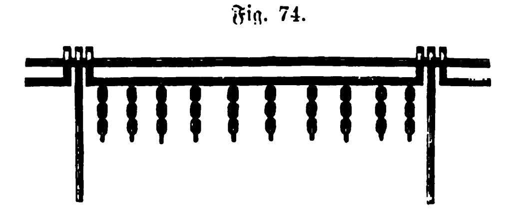
in Fig. 73 und 74 gezeigt sind. Es sind dies wagerechte Cylinder von 6,3 m Länge und 2,55 m Durchmesser, von denen mehrere in einer Batterie stehen. Die

Fig. 73.



Flamme des Feuers in *a* wird durch ein Schutzgewölbe auf der ganzen Länge der Blase von dieser abgehalten, und geht durch 20 Oeffnungen *bb* auf beiden Seiten in die Canäle *cc*, und dann durch ähnliche Füchse in den Canal *dd*. Der Boden der Blase berührt das Schutzgewölbe, ruht aber nicht darauf, indem die Blase an starken Winkeleisen an der Seitenmauerung aufgehängt

Fig. 74.



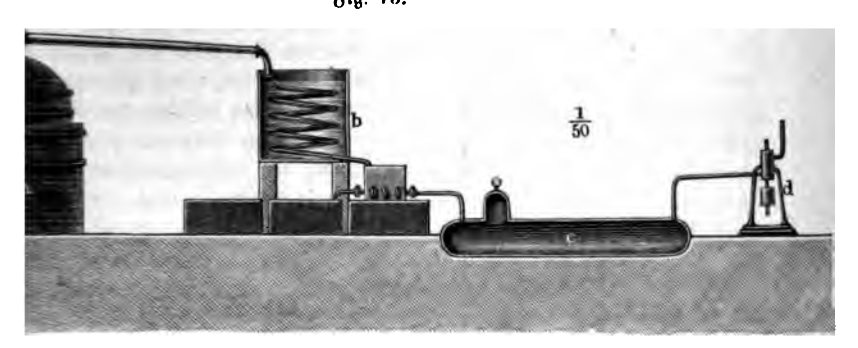
ist. Um den Boden inwendig rein zu erhalten, läßt man die horizontalen Stangen *ee*, welche bis 75 mm vom Boden der Blase reichen, sich herumdrehen; an diesen hängen in kurzen Zwischenräumen kurze Kettenstücke, welche auf dem

ichschleifen und Absätze verhüten. Die Ketten sind an den Stangen so
:t, daß die an einer Stange sitzenden den Boden an den von den anderen
:ei gelassenen Stellen berühren. Dieser Apparat hat schon viele Jahre
iaraturen functionirt.

Anwendung des Vacuums.

sgezeichneten Erfolg soll für das letzte Stadium die Anwendung eines
ms haben, welches ich in einer deutschen Fabrik folgendermaßen fungiren
ie Destillation wird bei gewöhnlichem Luftdrucke angefangen und fort-
ns man zum Anthracenöl kommt. Dann aber wird eine Dampfpumpe
igkeit gesetzt, welche nun Gas und Oele zugleich von der Kühlschlange
einen großen in der Erde vergrabenen Kessel saugt, wo das Oel mit dem
:en 2c. sich absetzt, während das Gas von der Pumpe, die dahinter wirkt,

Fig. 75.



oßen wird. Es wird zu gleicher Zeit auch Dampf in die Blase ein-
ı, wie oben beschrieben, aber nur, um den Boden derselben frei zu halten,
:in Verstopfen kommt selbst ohne den Dampf nie vor; die Pumpe saugt
ie butterartige Masse ganz leicht in den Kessel hinüber. Die Luftverdünnung
jem geht bis auf 15 mm Quecksilberdruck herab. In dem Laufe durch
Kessel kühlen sich die Producte schon ab, so daß das Gas am anderen
fast ganz kalt in die Pumpe geht. Nach Beendigung der Destillation dient
ie Kessel als Montejus, um die Oele in die Anthracenkrystallationsgefäße
iden. Die ganze Einrichtung hatte sich so bewährt, daß sie auch für das
otöl eingerichtet, aber zur Zeit meines Besuches (1880) noch nicht für dieses
etrieb gesetzt war. Die günstigste Wirkung der Anwendung ist eine große
mäßigkeit des Betriebes und die völlige Vermeidung jeder Gefahr einer
opfung in den Kühlapparaten. Ein Injector statt der Dampfpumpe zur
orbringung des Vacuums war versucht worden, hatte sich aber nicht bewährt.
janze Einrichtung ist in Fig. 75 schematisch gezeichnet; es bedeutet hier *a* die
:blase, *b* das Kühlrohr, *c* den Anthracenölkessel mit Dom, Vacuummeter,
pfrohr 2c., *d* die Luftpumpe.

Die erste Einführung des Vacuums bei der Theerdestillation scheint Herrn S. B. Boulton zuzukommen, welcher es in noch weit ausgedehnterem Maße, als eben beschrieben, und in solcher Weise anwendet, daß aller übler Geruch vermieden wird. Folgende Beschreibung seines Apparates entnehme ich einem amtlichen Berichte von Dr. Ballard an den Local Government Board (für 1878 und 1879, S. 142 ff.). „Die vollkommenste Einrichtung zur Verhütung jeder Belästigung durch Gase und Dämpfe fand ich in der Fabrik von Burt, Boulton & Haywood zu Silvertown, Victoria Docks. Aus jedem Kühlapparat gehen die condensirten und nicht condensirten Stoffe in eine Vorlage mit einer Oeffnung in der Oberseite, welche während der Arbeit mittelst eines genau aufgeschliffenen Deckels fest verschlossen wird. Aus der Vorlage zieht man die condensirte Flüssigkeit von unten in die Vorrathsgefäße ab, während die nicht condensirten Gase und Dämpfe oben durch einen, von einer besonderen kleinen Dampfmaschine getriebenen, Exhaustor abgesogen werden. Die Gase und Dämpfe von allen Vorlagen zusammen gehen durch ein Hauptrohr in zwei Waschgefäße, von denen das erste nach dem Princip einer Woulff'schen Flasche eingerichtet ist. In diesen beiden findet eine weitere Condensation bis zu gewissem Grade statt. Die Gase und Dämpfe passiren nun den Exhaustor und gehen dann in einen dritten Wascher von der Form eines Dampfkessels, wo sie wiederum mehrere Fuß durch und über Wasser zu dem Ausführungsrohre streichen, das sie durch ein Feuer leitet, in dem der Rest verbrannt wird. Diese Absaugungsvorrichtung hat den weiteren Nutzen, daß dadurch der Abzug der Destillationsproducte aus der Blase befördert wird, und daß aus dieser die übelriechenden Gase entfernt werden, welche sonst während des Füllens mit frischem Theer in die Luft entweichen würden. Ein anderer Vortheil ist der, daß die schwefelammoniumhaltigen Wasserdämpfe, welche die Naphta begleiten und früher verloren gingen, jetzt condensirt und zur Gewinnung von Ammoniaksalz benutzt werden. Auch findet eine Vermehrung des Benzols statt in Folge der größeren Sorgfalt, mit der die leichten Dämpfe behandelt werden. Endlich wird durch die Anwendung der Luftpumpe und der geschlossenen Vorlagen die Dauer der Destillation sehr erheblich abgekürzt."

Ein ziemlich complicirter Apparat zur Destillation von (alkoholischen) Flüssigkeiten in einem Vacuum ist von H. Gallard construirt worden (D. R.-P. Nr. 17 972).

Ablassen des Pechs.

Wenn man nach der alten Weise arbeitet, so muß man bis zu Ende und zwar recht scharf feuern; sobald man die Operation beendigt glaubt, öffnet man die Feuerthür, zieht die glühenden Kohlen aus, und bald darauf hört auch die Destillation auf. Man kann das Pech dann aber nicht sofort ablaufen lassen, theils weil die Gefahr seiner Entzündung dann noch zu groß wäre, theils weil zu viel Hitze in der Blase und dem sie umgebenden Mauerwerk aufgespeichert ist und die Blase durch Ausleeren des Pechs bei dieser Temperatur sehr stark leiden würde. Man muß also jedenfalls einige Zeit warten, ehe man das Pech mit den später

zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln auslaufen läßt; je nach Größe der Blasen ꝛc. zwei, sechs, selbst bis zwölf Stunden und noch länger. Nach dem Ablaufen des Pechs muß man dann auch wieder mehrere Stunden warten, ehe man den kalten Theer in die heiße Blase einpumpt, damit letztere nicht durch die plötzliche Abkühlung und Zusammenziehung Risse, namentlich an den Nietstellen, bekommt. Es scheint auf den ersten Blick am passendsten, von vornherein mit dem Ablassen des Pechs länger zu warten, wobei auch die Entzündungsgefahr des letzteren geringer wäre; aber es ist viel wichtiger, daß das Pech beim Ablassen noch vollkommen dünnflüssig sei, um möglichst vollständig aus der Blase auszufließen. Der Ablaßhahn muß auch dem entsprechend angebracht sein. Alles Pech, was auf dem Boden der Blase zurückbleibt, wird durch die im Mauerwerk zurückgebliebene Hitze noch härter gemacht, bis zu eigentlichem Koks, welcher den Boden der Blase als schlecht wärmeleitende Schicht bedeckt, sich nicht mehr im frischen Theer auflöst und ein baldiges Verbrennen des Bodens herbeiführen würde, wenn man ihn nicht von Zeit zu Zeit mechanisch herausschiebe, wie den Kesselstein aus Dampfkesseln. Dies ist bei den gewöhnlichen englischen Blasen oft schon nach der dritten oder vierten Destillation erforderlich, bei richtiger Anbringung des Hahnes, Schutzgewölbe über dem Feuerroste und zwölfstündigem Warten jedoch nur alle Monat einmal.

Die Behandlung der Blasen in Betreff des Ablassens des Pechs wird durch die Anwendung von Wasserdampf im späteren Stadium der Destillation sehr erleichtert, und dies ist einer der wichtigsten Gründe für Einführung dieses Verfahrens. Aber die Sache gestaltet sich noch einfacher, wenn man das Pech in der Blase weich macht, ehe man es abläßt. In diesem Falle führt man zunächst die Destillation so weit, daß der Rückstand, wenn man ihn auslaufen und erstarren ließe, hartes Pech geben würde. Statt dies zu thun, pumpt man aber Schweröl oder das von Anthracen ablaufende Oel (s. Cap. 7) in die das flüssige Pech enthaltende Blase ein, und erzeugt auf diesem Wege Mischungen von jedem beliebigen Grade der Weichheit, selbst solche, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind und als „präparirter“ oder „raffinirter Theer“ bezeichnet werden. Die Mischung des flüssigen Pechs und der eingepumpten Oele findet ohne Anwendung besonderer Mittel statt, wird aber natürlich durch mechanisches Umrühren befördert, wozu ja die in Fig. 73 und 74 (S. 214) gezeigten schottischen Blasen besonders bestimmt sind.

Wo man das Pech in den Blasen selbst weich macht, tritt kein Verstopfen des Ablaßhahns und keine Entzündung des Pechs an der Luft beim Auslaufen ein, und Krusten von Koks würden sich wohl selbst dann nicht in bedeutendem Maße am Boden festsetzen, wenn man nicht, wie das jetzt allgemein geschieht, Dampf anwendete.

Man kann auch einen Ablaßhahn ganz ersparen, indem man das Pech nach Beendigung der Destillation und nachdem man, wie dies auch sonst immer geschieht, gewartet hat, bis das Mauerwerk sich etwas abgekühlt hat, vermittelst Dampfdruck durch ein Steigrohr oben aus der Blase herausdrückt.

Nach Brönner (Priv.-Mitth.) soll dieses Verfahren sich sehr gut bewährt haben, doch darf man das Abdrückrohr nicht unter 8 cm weit machen, muß es

senkrecht bis zum höchsten Punkte aufsteigen und dann in einem sanften Bogen abfallen lassen, muß es vor dem Abdrücken durch Dampf erwärmen und diesen ganz trocken anwenden. Man kann dann das Pech nach einer beliebig entlegenen Stelle hindrücken, und kann auch, wenn man sonst will, Blasen mit nach auswärts gebogenem Boden anwenden. (Bei dieser Art des Abdrückens wird eine Gefahr der Entzündung des Pechs in der Pechkammer kaum existiren.)

In einigen schottischen Fabriken wird das weiche Pech aus der Blase von oben her ausgepumpt, ohne es mit der Luft in Berührung zu bringen, und mittelst eines eisernen Rohres in die Mischmühle geführt, wo es zur Asphaltfabrikation gebraucht werden soll. Wenn dieses Rohr hinreichenden Fall hat, braucht es kaum gereinigt zu werden.

Das Auslassen des Pechs ist also eine ganz einfache Arbeit, wenn man weiches Pech macht. Hierbei ist nämlich einerseits die Temperatur nicht so hoch, daß dasselbe an der Luft viele Dämpfe ausstieße und leicht Feuer fangen könnte; andererseits verstopft sich der Ablaßhahn der Theerblase nicht so leicht. Ganz anders ist es dagegen, wo man, wie häufig in England und Frankreich, das harte Pech selbst aus der Blase abläßt. Hier muß man nicht nur, wie schon S. 215 bemerkt, das flüssige Pech einige Zeit lang in der Blase selbst etwas abkühlen lassen, sondern muß es auch durch ein geschlossenes Rohr zunächst in einen von der Luft abgeschlossenen Behälter einlaufen lassen, bis es so weit abgekühlt ist, daß es keine Dämpfe mehr ausstößt und sich an der Luft nicht mehr entzündet; erst dann kann man es zum völligen Erstarren in die offenen Pechgruben ablassen. Hier sollte jedenfalls der Hahn der Theerblase mit einem Reinigungsflansch und mit einer Vorrichtung zum Erhitzen versehen sein, um das schließlich darin festsitzende Pech auszuschmelzen. Man thut dies am besten am Ende jeder Operation, ehe die Blase von Neuem gefüllt wird; es geschieht dann mit viel weniger Gefahr, als wenn man wartet, bis man das Pech ablassen will. In dieser Beziehung ist schon die in unserer Fig. 77 (S. 222) angedeutete Einrichtung empfehlenswerth. Der Hahn liegt in einer Nische der Blaseneinmauerung, zu deren beiden Seiten, nur durch ganz dünne Mauern davon getrennt, die Feuerzüge verlaufen. Sollte ihn dieses noch nicht warm genug halten, so macht man in der Nische selbst ein kleines Feuer von Holz um den Hahn herum, oder man füllt sie mit Sand und erhitzt diesen durch ein kleines Feuer. Zuweilen umwindet man auch den Hahn mit einem Dampfrohre; doch ist dessen Hitze oft nicht ausreichend, um hartes Pech zu schmelzen, nur allenfalls hinreichend, um es zu erweichen. Unter allen Umständen muß der Ablaßhahn auf der der Feuerthür gegenüber liegenden Seite liegen, damit die beim Ablassen herausdringenden Dämpfe nicht Feuer fangen können.

Der Ablaßhahn führt durch ein kurzes Abfallrohr in eine eiserne oder gemauerte, mit Eisenblech bedeckte Rinne, durch welche das Pech in eine Kammer zur vorläufigen Abkühlung läuft. Es ist besser, eine Rinne als eine Röhre hierfür zu nehmen, es müßte denn die Pechkammer in unmittelbarer Nähe der Blase stehen, weil hier schon leicht ein Erstarren eintritt, was bei einer Rinne weniger schadet. Man überschüttet den Deckel derselben mit Erde, um die Luft besser abzuhalten und Abkühlung zu vermeiden, muß übrigens trotzdem öfters das darin

sich festsetzende Pech loshauen. Wenn man die Luft hier nicht gut abhält, so kann sich das Pech beim Ablassen leicht entzünden, und die Entzündung pflanzt sich leicht nach der Pechkammer fort, wo dann eine Explosion fast sicher die Folge ist. Die Rinne muß genügenden Fall besitzen und soll keine scharfen Biegungen machen.

In der Pechkammer soll das Pech so lange (4, 5, selbst 12 Stunden) bleiben, bis es keine Dämpfe mehr entwickelt und ohne alle Gefahr an die freie Luft gelassen werden kann; dies ist nicht möglich, ohne daß es schon etwas zähe wird, weshalb stets etwas in der Kammer zurückbleibt und von Zeit zu Zeit mit der Pickhaue entfernt werden muß. Die Kammer wird entweder von Mauerwerk mit Ziegelboden und gewölbter Decke, oder in beliebiger Gestalt aus Eisenblech gemacht, z. B. aus einem alten Dampfkessel. Eine gemauerte Pechkammer für zwei Blasen à 22 t Inhalt hatte im Lichten 6,6 m Länge, 2,1 m Breite und 2,4 m Höhe bis zum Gewölbescheitel; aber sie sind oft viel größer. In den beiden Stirnseiten sind Einfahrlöcher von 0,9 m im Quadrat, verschlossen durch Eisenbleche und mit Lehm verstrichen. An einer Stirnseite mündet die Pechrinne ein, an der entgegengesetzten Seite befindet sich dicht über dem Boden ein durch Lehm oder durch eine Eisenstange verschlossenes Stichloch, von welchem offene Rinnen nach den verschiedenen Pechgruben führen.

Eiserne Pechkammern sind entweder kasten- oder kessel-(walzen-)förmig; sie sind theurer und leiden mehr durch das Aushauen, kühlen aber weit schneller. Auf letzteres kommt es freilich nicht so sehr an, da doch jedenfalls die Abkühlung erfolgt, ehe die Kammer für eine neue Charge gebraucht wird. In der That wirken eiserne Kühler manchmal zu stark und lassen das Pech zu schnell erstarren, so daß man sie zuweilen mit einer Feuerung versehen hat, was aber ein Verkoken des Pechs verursachen kann.

Wo man das Pech in der Pechkammer durch Zusatz von Schweröl weich macht, wird man natürlich kaum durch Erstarren desselben belästigt.

Je länger das Pech in der Pechkammer bleibt, desto weniger übelriechende Gase giebt es später aus. Wenn seine Temperatur beim Auslaufen 120° nicht übersteigt, wird man kaum eine solche Belästigung finden. Man hat dann auch den Vortheil, daß die öligen Dämpfe, welche den üblen Geruch verbreiten, von dem Pech wieder absorbirt werden und es weicher, das heißt werthvoller, machen. Aber um so länger das Pech in der Pechkammer bleibt, desto dicker wird es; wenn es zu lange wartet, verstopft sich das Auslaßrohr, in welchem Falle es die Arbeiter meist mit einem glühenden Eisen aufthauen. Dieser Kunstgriff führt gelegentlich zu einer Explosion und kann ganz weggelassen werden, wenn man das Auslaßrohr mit einem Dampfmantel umgiebt.

Fig. 76.

Die Pechkammer muß in der Decke ein Luftloch zum Entweichen der Gase haben, das man meist ganz offen läßt, besser aber in einem schief ansteigenden Rohre zum Kamine führt, so daß die sich condensirende Flüssigkeit zurücklaufen kann; oder aber man läßt es etwa 2,5 cm tief in ein mit Wasser oder besser mit Theer gefülltes Gefäß eintauchen.

Ein für dickflüssige Substanzen sich eignender Ablaßhahn ist durch Fig. 76 veranschaulicht.

E. Lennard (E. P. Nr. 4547, 1883) bringt in der (eisernen) Pechkammer eine Anzahl von schmiedeeisernen Röhren an, durch welche kalter Theer gepumpt wird, der sich vorwärmt, indem er das Pech abkühlt; oder er bringt andere Einrichtungen für diesen Zweck in der Pechkammer an.

Bisweilen wird keine Pechkammer angewendet, und das Pech so lange in der Blase abkühlen gelassen, daß man es gleich in die offenen Gruben laufen lassen kann. Bei hartem Pech ist dieses Verfahren jedenfalls nicht räthlich; man muß die Blasen viel länger feiern lassen, und muß sie nach jeder Operation befahren und durch Handarbeit reinigen.

Der letzte Theil des ganzen Apparates sind die Pechgruben, welche gerade vor der Pechkammer liegen und mit derselben durch einen stark fallenden und mit beweglichen Deckeln versehenen Canal aus Stein oder Eisen verbunden sind. Sie haben ein ganz horizontales Ziegelpflaster und 0,5 m hohe Seitenmauern, sonst ganz beliebige, dem Terrain anzupassende Gestalt und hinreichenden Flächenraum, damit das Pech sie nie mehr als 0,3 m hoch zu füllen braucht. Es müssen ihrer mindestens zwei vorhanden sein, um sich ihrer abwechselnd zu bedienen, so daß immer in einer derselben das Pech völlig erkalten und fest werden kann. Im heißen Sommer befördert man dies wohl durch Aufspritzen von Wasser. Es ist zweckmäßig, den Boden der Pechgruben vor dem Gebrauche mit Kalk zu tünchen, damit er recht eben wird und das Pech sich später leicht loslöst. Hartes Pech wird so spröde, daß es sich sehr leicht mit einer Spitzhaue in großen Schollen aufhauen und so entfernen läßt. Der dabei unvermeidlich entstehende Staub hat eine stark entzündende Wirkung auf die Augen, und es ist daher den Arbeitern anzurathen, dieselben während des Aufhauens mit Flor zu verbinden oder durch Scheubrillen zu schützen; auch verrichtet man die Arbeit lieber bei Nacht als bei Sonnenlicht. Im Sommer ist sie natürlich noch viel unangenehmer als im Winter.

Watson Smith macht darauf aufmerksam, daß die Pechgruben so eingerichtet werden müssen, daß keine Regenwasserlachen darin stehen bleiben, weil sonst das einlaufende Pech beim Erstarren porös und dadurch schwerer verkäuflich wird.

In einigen Fabriken sind die Pechgruben ganz mit Holzdeckeln versehen, oder in einem Schuppen aus galvanisirtem Eisen mit beweglichen Läden eingeschlossen, um Geruch zu vermeiden.

In ganz kleinen Fabriken sind manchmal gar keine Pechgruben vorhanden, sondern das Pech wird aus der Pechkammer in Fässer u. dgl. geschöpft oder gepumpt. In diesem Falle kommen zuweilen Explosionen vor, wenn man das Pech aus der Blase einlaufen läßt, gerade nachdem die Pechkammer durch Aushauen von dem erstarrten Pech gereinigt worden ist [1]); augenscheinlich deshalb, weil durch letzteres die Pechkammer mit frischer Luft gefüllt worden ist, welche die von dem heißen flüssigen Pech aufsteigenden Dämpfe zur Entzündung bringt.

Andere schreiben solche Explosionen den feinen in der Luft schwebenden Pech- und Kohlentheilchen zu; aber diese für sich würden wohl ohne die gleichzeitig

[1]) Hirsch, Chem. Ztg. 1884, S. 136.

vorhandenen Dämpfe kaum gefährlich sein. Wenn man die Kammer nach jeder Operation mit trockenem Dampf ausblasen würde, so kämen sicher keine Explosionen vor.

Statt der eben beschriebenen einfachen Kühlkammer für Pech ist in der Pariser Gasanstalt eine besondere von Regnault angegebene Einrichtung getroffen, welche auch in der Fabrik zu Beckton bei London fungirt und in Fig. 77 (a. f. S.) veranschaulicht ist.

Das Pech fließt aus der Blase durch den Hahn *a* und ein mit Reinigungsstutzen *b* versehenes Rohr in den Eisenkasten *c*, in welchem es 5 bis 6 Stunden bleibt und sich etwa auf 200° abkühlt; aus diesem durch den Hahn *d* und das Rohr *e* in ein halb in der Erde stehendes Eisenblechgefäß *f*, etwa 2 m breit, 10 m lang und 3 m hoch, welches das Pech einer ganzen Anzahl von Blasen aufnimmt. Seiner ganzen Länge entlang läuft eine gemauerte, 1,5 m tiefe Grube *h*, mit *f* durch Löcher *g* am Boden communicirend. Ein Eisenblech *i* verhindert, daß das von *f* herüberkommende, jetzt etwa 120° warme Pech sofort an die Oberfläche steigt; es kann vielmehr nur an dem Rande von *i* vorbeigehen. Das Pech in *f* und *h* bleibt von einer Operation zur anderen flüssig, da es durch den Erdboden vor zu schneller Abkühlung geschützt ist. Auf der Oberfläche von *i* bildet sich jedoch eine feste, noch immer elastische Kruste, was man nöthigenfalls durch Aufspritzen von Wasser befördert. Wenn nun neues, ganz heißes Pech von *a* abgelassen wird, so fließt dieses in *f* auf die Oberfläche des schon großentheils erkalteten, aber noch immer flüssigen Pechs von der letzten Operation und drängt dieses durch *g* nach *h*, dessen eigener, wiederum etwas kälterer Inhalt bei *i* vorbei aufsteigt und unter der festen Kruste bei *k* in die offenen Gruben *l* einfließt, um dort in 8 bis 10 Tagen ganz zu erstarren. Das ganz heiße Pech in *f* hat inzwischen Zeit, sich abzukühlen; die von ihm und in *c* aufsteigenden Dämpfe, welche durch das Rohr *m* communiciren, werden an den durch die Luft gekühlten Eisenwandungen condensirt oder einfach von dem flüssigen Pech wieder absorbirt. Das in ein mit Theer gefülltes Gefäß tauchende Rohr *n* dient zum Entweichen der Luft beim Einlaufen des Theers und zugleich als eine Art Sicherheitsventil. Außerdem aber trägt (in London) *f* noch auf seinem im Deckel angebrachten Mannloche einen lose aufliegenden, nur mit Scott's Cement verkitteten Deckel, welcher ebenfalls die Function eines Sicherheitsventils versieht. Durch diesen Apparat wird in der That jede Belästigung durch die vom Pech abgegebenen, sonst als dicke Wolke sich weithin am Boden verbreitenden Dämpfe, und selbstredend jede Feuersgefahr so vollkommen verhütet, daß ich, während des Ablassens daneben stehend, dasselbe nur an der Oeffnung *k* durch das Ausfließen des zähen Pechs bemerken konnte. Beim directen Ablassen des Pechs würden die schweren, gelben Dämpfe desselben, welche namentlich die Augenlider sehr reizen, weit und breit Belästigung hervorbringen, abgesehen von der Gefahr ihrer Entzündung. Nach dem amtlichen Bericht von Dr. Ballard (s. o.) bringen diese Dämpfe zuweilen Kopfweh, Schwindel, Uebelkeit und hin und wieder Athembeschwerden hervor, aber ernstliche oder dauernde Nachtheile für die Gesundheit ließen sich nirgends nachweisen.

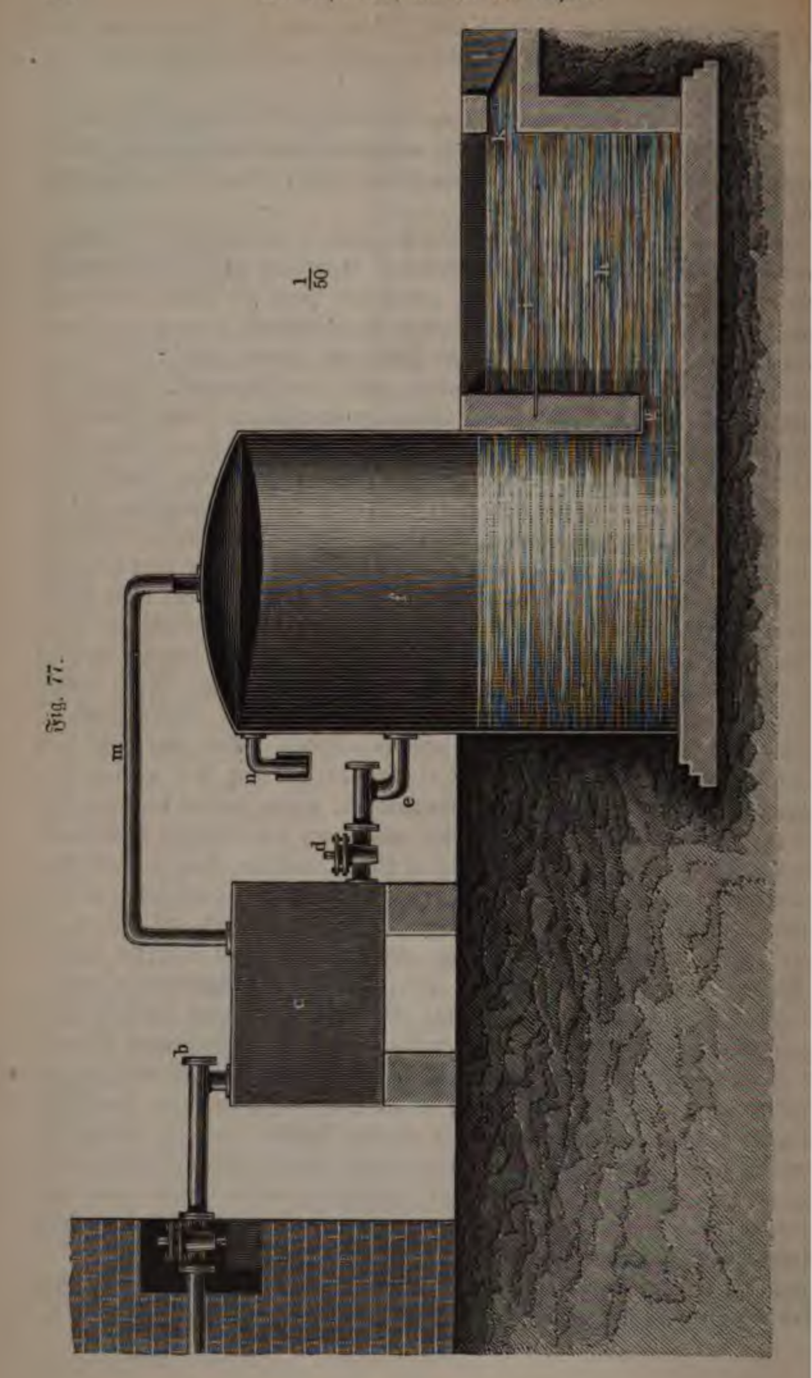


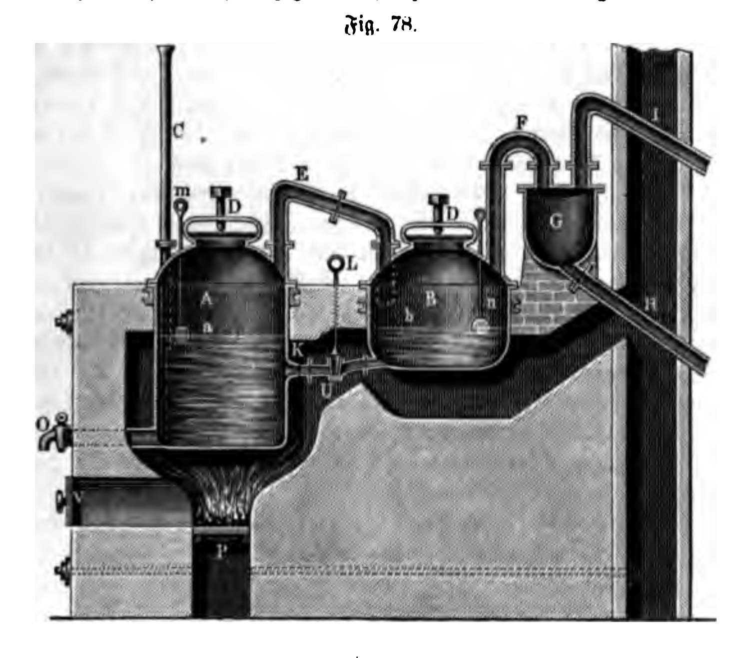
Fig. 77.

Continuirliche Destillation des Theers.

Verschiedene Versuche sind gemacht worden, um die Destillation des Theers [zu] einer continuirlichen Operation zu machen, so daß fortwährend neuer Theer [zu]fließt und das Pech abfließt. Mallet[1]) läßt den Theer auf einem hinreichend [la]ngen Bleibade circuliren, so daß er auf seinem Wege successive alles leichte [un]d schwere Oel abgiebt und hinten als Pech abfließt. Die Fractionirung geschieht [da]durch, daß der Theer um Scheidewände herumfließen muß, welche seine Circu[la]tion nicht aufhalten, aber die Dämpfe in zwei oder drei Kategorien trennen. [N]ach Knab kommt aber dabei kein ökonomischer Vortheil heraus.

Ein Vorschlag von Vohl[2]) bezweckt ebenfalls fractionirte Destillation bei [co]nstantem Niveau, namentlich um dem Nachtheile des Zurückhaltens der leichten [O]ele durch die schweren zu begegnen. Hierzu dient der in Fig. 78 verdeutlichte

Fig. 78.



[A]pparat. *A* und *B* sind gußeiserne Destillationskessel, *C* Zuflußrohr, 75 bis [10]0 mm in die Flüssigkeit eintauchend. *DD* Mannlochdeckel. *E* Abzugs- resp. [S]teigrohr für die in *A* sich entwickelnden Dämpfe, wodurch sie nach *B* geführt [we]rden; *F* ebenso für die von *B* nach dem Separator *G* übertretenden Dämpfe; [*H*] Abzugsrohr für die schweren Oele, in Verbindung mit einer Kühlschlange [ste]hend; *I* Abzugsrohr für die leichtesten Oele, ebenfalls mit einem Kühlapparat

---

[1]) Girard & Delaire, Dérivés p. 11. [2]) Dingl. Journ. 177, 133.

in Verbindung; *K* Verbindungsrohr zwischen beiden Kesseln, mit dem eingeschraubten Hahn *U*, den man durch die Handhabe *L* öffnen kann, um die Flüssigkeit von *B* nach *A* abzulassen. *m* und *n* sind Schwimmer, wovon *m* so angelegt ist, daß beim Steigen der Flüssigkeit in *A* über das Niveau *a* derselbe durch eine Hebelvorrichtung den Zuflußhahn für das Rohr *C* schließt; *n* ist mit einem losen Ventilschluß angelegt, der sich bei zu hohem Niveau öffnet. *O* Ablaßhahn für die schweren Oelrückstände in *A*. *P* Feuerung mit der Schüröffnung *V*. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird *A* durch *C* bis *a* gefüllt, der Inhalt zum Sieden gebracht und dann ein dünner continuirlicher Strahl durch *C* zufließen gelassen. Bis *A* in starkem Destilliren begriffen ist, hält man die Flamme durch einen Schieber von *B* ab und läßt sie durch einen anderen Canal direct in den Schornstein gehen. Inzwischen werden *B* und *C* sich stark erwärmen und durch *H* wird ein beständiger Oelstrahl abdestilliren. Nun wird durch Oeffnung des Schiebers das Feuer von *P* auch unter *B* weggeführt. Man erhält nun durch *I* leichtere und durch *H* schwerere Oele; in *B* bleiben sehr schwere Oele zurück. Wenn *m* den Zufluß schließt, muß das Feuer verstärkt werden. Auch wenn das Ventil *n* in *B* sich hebt, ist dies ein Zeichen von zu schwachem Feuer, welches eine zu starke Condensation in *B* verursacht, oder aber der Schieber, welcher die Feuerung von *B* abhielt, ist zu spät gezogen worden. Ist *A* abgetrieben, was man sehr bald durch die Erfahrung lernt, so wird das Feuer mit nasser Asche gedeckt und der Rückstand in *A* durch einen Refrigerator, bestehend aus einem in Wasser liegenden Röhrensysteme von Gußeisen, in ein fest zugedecktes eisernes Gefäß abgelassen. Dann läßt man den Inhalt von *B* durch *K* und *U* nach *A* fließen, ersetzt das Fehlende bis zur Linie *a* durch Zufluß bei *C*, schließt durch den Schieber das Feuer von *B* ab und beginnt von Neuem wie vorher. Ein solcher Apparat (gebaut von Thiriart & Co. in Cöln) soll in 12 Stunden $1^1/_2$ Tonnen fertiges Photogen liefern, und zwar bei richtiger Behandlung der Braunkohlenrohöle oder des Petroleums sofort fertiges Brennöl ergeben. Hierfür war auch der Apparat von Vohl zunächst bestimmt, doch glaubte er, daß man ihn auch zur Destillation der Steinkohlentheeröle mit großem Vortheile verwenden und fast die doppelte Ausbeute an basenbildenden Kohlenwasserstoffen dadurch erzielen könne.

N. M. Henderson (E. P. Nr. 540, 1883) hat einen ähnlichen Apparat construirt, welcher drei horizontale Cylinder von etwa 2 m Durchmesser und 2,7 m Länge umfaßt.

Destillation von Theer zur Leuchtgasfabrikation.

Der gegenwärtige ausnehmend niedrige Preisstand der werthvollsten Theerbestandtheile hat zu einem Vorschlage geführt, den Theer speciell in solcher Weise zu destilliren, daß nur die für den fraglichen Zweck schädlichen Stoffe entfernt werden, während alle anderen, mit Einschluß des Benzols, in ein reichhaltiges Leuchtgas verwandelt werden. Davis[1] giebt an, daß Steinkohlentheeröle, ebenso

---

[1] Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 6.

wie Petroleum-Naphta und -Rückstände, vergast werden, wenn man sie über glühende Oberflächen leitet, und daß dadurch etwa 50 Cubikfuß Gas von 50 Kerzen Leuchtkraft aus einer Gallone von dem specif. Gew. 0,912 erhalten werden. Wenn man die Oele = 1,08 specif. Gew. annimmt, so würde 1 t davon 16 600 Cubikfuß (= 465 cbm) 50-Kerzen-Gas liefern, welches sich der Zusammensetzung des reichen Cannelkohlen-Gases nähert. Um diesen Anreicherungsproceß im Großen auszuführen, etwa für Werke, welche täglich 50 t Kohle destilliren, müßten drei Theerblasen von 10 t Inhalt vorhanden sein, welche nach einander arbeiten würden, so daß die eine immer am Ablaufen oder Beschicken wäre. Der rohe Theer wird wie gewöhnlich destillirt und das Destillat in drei Vorlagen *A B C* getrennt; man hört auf, wenn eine Probe des Pechs, die man zu diesem Zwecke zieht, sich bei 55° leicht ausziehen läßt, was ein Zeichen ist, daß es von guter Qualität und leicht verkäuflich ist (vgl. nächstes Capitel). Der Inhalt der Vorlage *A* wird flüssig bleiben; der von *B* wird bei der Abkühlung Naphtalin, und der von *C* Rohanthracen ausscheiden. Wenn *B* als Filter construirt ist, wird man das Naphtalin leicht entfernen und entweder zum Verkauf reinigen oder verbrennen können. Die Oele aus *C* müssen durch eine Filterpresse gehen, um das Anthracen zu gewinnen, worauf alle drei zur Gaserzeugung bereit sind. Wenn genügend Oele angehäuft sind, wird eine zweite Blase mit einer Mischung der Oele aus *A* und *B* gefüllt und langsam zur Destillation gebracht; die Dämpfe läßt man unmittelbar in das eine Ende einer zur Rothgluth erhitzten, durchgehenden Retorte treten; die am anderen Ende austretenden gasigen Kohlenwasserstoffe werden mit dem Gas aus den gewöhnlichen Retorten gemischt. Wenn vier Fünftel des Blaseninhalts verdampft sind, wird das Feuer ausgezogen und die Blase mit frischem Theer aufgefüllt, worauf man wie früher abdestillirt und das Pech zum Verkauf abzieht. Jetzt ist die Blase wieder frei, um eine andere Beschickung von Oel zu verdampfen. Wenn sich genügend Anthracenöl angesammelt hat, destillirt man es in einer gerade freien Blase. Das erste Viertel läßt man in die Kreosotvorlage *B* laufen, das zweite in die Anthracenvorlage *C*, und hält ein, wenn das Pech bei 50° eben erweicht, worauf man es in die Pechkammer ganz wie bei der gewöhnlichen Theerdestillation abläßt. — Auf diesem Wege könnte jede Gasanstalt ein sehr gutes Leuchtgas ohne Beihülfe von Cannelkohle erhalten, und zugleich Pech und Anthracen von bester Qualität produciren. Davis stellte folgende Berechnung auf:

1) 100 t gewöhnliche Kohle geben je 10000 Cubikfuß Gas von 17 Kerzen,
   5 t Cannelkohle geben je 12000 „ „ „ 28 „
   Also die Kohlen . . 1000 × 17 Kerzen = 17 000
   „ „ Cannel . . 60 × 28 „ = 1 680
   Zusammen 1060 Cubikfuß von 17,6 Kerzen.

2) Bei Kohle und Theer:
   100 t Kohlen geben je . . . 10000 Cubikfuß Gas von 17 Kerzen,
   2,8 t Theeröle geben je . 16000 „ „ „ 50 „
   Also die Kohlen . . . 1000 × 17 Kerzen = 17 000
   „ „ Theeröle . . 46,5 × 50 „ = 2 325
   1046,5 Cubikfuß von 18,4 Kerzen.

Nach Davis wären mithin die aus 100 t producirten 7 t Theer (dies ist aber weit mehr als man durchschnittlich bekommt!) für die Gasfabrikation fast gleichwerthig mit 10 t Cannelkohle. Eine durchgehende Retorte ergiebt etwa 500 Cubikfuß Gas pro Stunde, gleich der Zersetzung von circa 31,5 Liter Oel pro Stunde.

In sehr starkem Widerspruche mit den Angaben von Davis stehen die eines unparteiischen und höchst competenten Fachmannes, L. T. Wright[1]). Dieser zeigt, daß man durch Hinzufügung sämmtlichen in dem Theer enthaltenen Benzols zu dem Leuchtgase, dessen Leuchtkraft nur sehr unwesentlich erhöhen würde. Nimmt man die Ausbeute von Theer auf die Kohle = 6,6 Proc. (was für die gewöhnlichen Kohlen zu hoch ist), die Procentigkeit von Benzol im Theer = 0,8, und die Gasmenge pro Tonne Kohle = 10 000 Cubikfuß, so hätte man pro 1000 Cubikfuß Gas nur 0,1183 Pfund Benzol. Nun braucht man aber, um 1000 Cubikfuß von 16 auf 17 Kerzenstärke zu bringen, 1,9 Pfund Benzol, und gewänne demnach aus dem Theerbenzol nur einen Zuwachs von 0,06 Kerzen! Aber auch durch trockene Destillation der anderen Theerbestandtheile ist nicht viel zu erreichen. Wright experimentirte in der Weise, daß er die Oele in eine mit Aetzkalk in Stücken gefüllte und auf gelbweißer Gluth gehaltene Retorte einfließen und das erzeugte Gas durch eine zweite Retorte der Art gehen ließ. Es wurden viele Versuche gemacht, mit folgenden Endergebnissen: Rohe Steinkohlen-Naphta gab als höchste Leuchtkraft Gas von 20½ Kerzen, bei 10 130 Cubikfuß pro Tonne; die höchste Gasmenge war 27 100 Cubikfuß, aber nur von 14½ Kerzen, und selbst wenn man auf nur 6000 bis 8000 Cubikfuß herunterging, stieg die Leuchtkraft nicht über 20 Kerzen. Leichtöl (Mittelöl) gab bei 16 Versuchen 18 000 bis 30 000 Cubikfuß pro Tonne, von 16 bis 13½ Kerzen. Kreosotöl gab Gas von höchstens 14 Kerzen, bei 13 300 Cubikfuß pro Tonne; bei dem höchsten Gasertrag von 29 300 Cubikfuß hatte das Gas nur 8½ Kerzen. Bei allen Versuchen mit Theerölen entstanden höchst lästige chronische Verstopfungen durch Naphtalin, welche gar nicht zu vermeiden waren; aber selbst abgesehen davon läßt die verhältnißmäßig geringe Menge und bei den billigeren Oelen die sehr geringe Leuchtkraft des Gases aus Theerölen deren Verwerthung zu diesem Zwecke als ganz hoffnungslos erscheinen. — Aus rohem Theer erhielt Wright bei ähnlicher Behandlung im Durchschnitt 10 700 Cubikfuß Gas und 12½ Kerzenstärke, und erklärt, Jedermann wisse, daß der Theer als Material zur Gasfabrikation theuer zu stehen komme, selbst wenn man ihn geschenkt bekäme.

Betriebsresultate.

Bei Theeren von bekannter Beschaffenheit gehören zu den wichtigsten Kennzeichen für das Wechseln der Vorlagen die Zeit der Destillation und die Menge des Destillates. Erstere wechselt selbstverständlich ungemein nach der Größe, und zum Theil auch nach der Gestalt der Blasen. Hierüber sind mir folgende Angaben gemacht worden. In Paris dauert die Destillation

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 560.

von je 6500 kg 31 bis 32 Stunden incl. Abkühlung. Vorlauf und Leichtöl kommen 14 Stunden lang. An Feuerung braucht man im Ganzen 14 hl „coke aggloméré“.

In einer Londoner Fabrik wird jede Blase von 2000 Gall. = etwa 10 t Inhalt alle 24 Stunden abgetrieben. Man rechnet 14 Stunden auf die eigentliche Destillation und die übrige Zeit auf das Abwarten bis zum Ablaufen des Pechs, das Abkühlen bis zum neuen Füllen, das Füllen und Anheizen.

Bei kleineren Blasen (von 1200 Gallonen = 6 t) wird um 6 Uhr gefüllt und angeheizt; eine Stunde später beginnt der Theer zu steigen und das Feuer wird jetzt sehr sorgfältig regulirt; um 8 Uhr beginnt die Destillation; das Schweröl kommt um 2 Uhr und um 5 Uhr Nachmittags ist alles beendigt.

In einer deutschen Fabrik braucht jede (liegende) Blase von 18 t Inhalt 52 Stunden zum Abtreiben und ruht dann 12 Stunden bis zum Wiederfüllen. In einer anderen brauchen 40 bis 50 t Theer nur 36 bis 42 Stunden zur Destillation, und noch 6 Stunden zur Abkühlung der Blase. In einer dritten braucht man für 20 bis 25 t 36 Stunden.

In der englischen Fabrik, welche ich früher dirigirte, betrug die Destillationsdauer des Vorlaufs von 22 t Theer 10 Stunden, diejenige des Leichtöls (bis 1,0 specif. Gew.) 6 Stunden, die des Schweröls (incl. Anthracenöl) 12 bis 14 Stunden. Vor dem Ablassen des Pechs wartete man 12 Stunden, konnte aber nach demselben gleich wieder mit der Füllung beginnen.

Nach Watson Smith treibt man (in Lancashire) 20 t-Blasen bei Anwendung von Dampf im Endstadium 4 Mal per Woche (von 6 Tagen) ab, wenn nicht auf Anthracenöl gearbeitet wird, oder, wenn dies der Fall ist, 3 Mal wöchentlich, 7 Mal in 14 Tagen. 10 t-Blasen treibt man 6 Mal per Woche ab.

Das **Ausbringen** an den verschiedenen Destillaten aus dem Theer ist nach verschiedenen Quellen im Folgenden zusammengestellt. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß diese Angaben nicht unmittelbar mit einander vergleichbar sind, da die Fractionirung durchaus nicht überall in gleicher Weise vorgenommen wird, wie wir früher gesehen haben.

Um nicht die Resultate aus einander zu reißen, seien gleichzeitig auch die Mengen der End-(Handels-)Producte, wo sie angegeben sind, mit angeführt.

Durchschnitt meiner eigenen Resultate mit mittelenglischen Theeren.

	Per Ton = 1016 kg	Per 1000 kg
Ammoniakwasser . .	3 Gall.[1]	13,4 l
Vorlauf	5,5— 8, im Mittel 6,3 Gall.	21,5—35,6, im Mittel 28,3 l
Leichtöl	13,5—15 Gall.	60,3—67,0 l
Schweröl	68 „	303,8 l
Pech (hartes) . . .	11 Ctr.	550 kg

[1]) à 4,53 Liter.

Endproducte (eigene Resultate) aus 1 Ton = 20 Ctr.

Herkunft des Theers	Specif. Gew. Gall.	Vorlauf Gall.	Leichtes Oel Gall.	50proc. Benzol Gall.	Carburirnaphta Gall.	Brennnaphta Gall.	Schweröl direct destillirt Gall.	Schweröl im Ganzen Gall.	Ammoniakwasser Gall.	Pech (hartes) Ctr.
Coventry[1]	1,145	6	21,25	2,88	2,69	3,51	66,66	83,25	3	11,75
Wolverhampton[2] .	1,130	8,75	17,25	2,89	3,47	1,91	65,0	80,8	2,75	10,75
Mittel verschiedener mittelenglisch. Gasfabriken[3]	—	6	15	3,30	2,40	1,50	68	80	—	11
Minimalresultate[4]) sicher zu erwarten .	—	—	—	3,06	2,48	1,62	—	80	—	11

Nach Stohmann-Kerls' Chemie, 3. Aufl., 6. Bd., S. 1169, ergab in Procent:

	Theer aus süddeutschen Gasfabriken	Theer aus norddeutschen Gasfabriken	
		a.	b.
Leichtes Oel	10,5	8,4	8,9
Mittelöl	—	9,4	10,6
Schweröl	27	23,9	24,6
Pech	57	50,9	50,9
Ammoniakwasser und Verlust	5,5	7,4	5,9

Nach Thenius[5]) bekommt man aus 100 Thln. Theer (vergl. oben S. 24):

---

[1]) und [2]) Laboratoriumsproben mit je 1/2 Ctr. angestellt.
[3]) und [4]) Ausbeute bei der Fabrikarbeit.
[5]) Deutsche Industrie-Zeitung 1865, S. 292. Wagner's Jahresbericht 1865, S. 738.

	Als Nebenproduct in der Leuchtgas-fabrikation gewonnen	Als Hauptproduct durch trockene Destillation gewonnen	Als Hauptproduct durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf gewonnen
	Proc.	Proc.	Proc.
Ammoniakwasser	4,0	4,00	6,22
Leichtöl (specif. Gew. 0,900)	4,0	30,32	25,34
Schweröl („ „ 1,020)	32,0	38,13	32,53
Paraffinhaltiges Oel	—	—	13,68
Asphaltpech	56,0	18,75	16,03
Gase und Verlust	4,0	8,50	6,20

Nach Wurtz (Matières colorantes p. 18) geben 1000 kg Theer, im Werthe von 90 Frcs.:

	kg	kg	kg = Frcs.
Ammoniakwasser	—	14	14 —
Vorlauf (Essenz)	18 — 20	20 — 40	20 = 10,00
Leichtöl		70 — 80	70 = 35,00
Schweröl	240 — 260	330 — 350	320 = 48,00
Anthracenöl, 10 proc.	9,5 — 10	100 — 110	100 = 60,00
Pech	660 — 650	350	350 = 17,50
			170,50

(Die enormen Unterschiede zwischen der ersten und zweiten Spalte sind unerklärlich. Die Angaben der letzteren sind kaum glaubwürdig; z. B. den Theer bis auf nur 350 kg selbst des härtesten Pechs herabzudestilliren, ist nicht gut möglich. Ebenso ist es nicht möglich, 1 Proc. reines Anthracen aus dem Theer zu gewinnen.)

Nach „Chem. Industrie“, 1879, S. 282, liefern 100 kg Theer der Berliner Gasanstalten im Durchschnitt:

Benzol und Toluol	0,80 kg	
Andere wasserhelle Oele . .	0,60 „	
Krystallisirte Carbolsäure . .	0,20 „	
Kresol ꝛc. zur Desinfection . .	0,30 „	
Naphtalin	3,70 „	5,60 kg
Schweröle zur Holzimprägnirung		24,00 „
Anthracen (rein)		0,20 „
Pech		55,00 „
Wasser und Verlust		15,20 „
		100,00 kg

Nach „Chemistry, by Writers of Eminence“, London, Mackenzie, I, S. 500, erhält man aus dem Theer:

Ammoniakwasser etwa	4 Gew.-Proc.
Vorlauf	1,5 „
Leichtöl	1,5 „
Kreosotöl	22 „
Anthracenöl	4 „
Pech	67 „

Aus derselben Quelle, S. 506, stammen folgende Angaben:

Nach Letheby giebt eine Tonne Gaskohle in London 9 bis 10 Gall. (= 41 bis 45 Liter), im übrigen England 15 Gall. (= 73 Liter) Theer. 1000 Gall. (= 5,2 Tons) Londoner Theer geben:

		Durchschnitt
Ammoniakwasser	20 bis 28 Gall.	24 Gall.
Crude naphta (= Vorlauf)	12 „ 20 „	16 „
Leichtöl	4,8 „ 14 „	12 „
Kreosotöl	275 „ 296 „	288 „
Pech	3,2 „ 4 Tons	3,6 Tons.

Nach der Rectification und Reinigung ergeben die 1000 Gall. Theer:

40 proc. Benzol . .	3,44 Gall.	= 6,84 zu 90 Proc.
90 „ „ . .	5,31 „	
Auflösungsnaphta .	4,18 „	
Brennnaphta . . .	1,2 „	
Schweröl im Ganzen	301,87 „	

A. J. Dickinson giebt als Durchschnitt von Londoner Theer für 1000 Gall.:

Naphta mit 6 Proc. Benzol . .	30 Gall.	3 Vol.-Proc.
Ammoniakwasser	30 „	3 „
Anthracen (25 proc.)	10 „	1 „
Pech	650 „	65 „
Kreosotöl, Schmieröl ꝛc. . . .	280 „	28 „

Die von Letheby und Dickinson gegebenen Zahlen weichen ziemlich stark von den folgenden ab, welche in einer Gerichtsverhandlung von fachmännischen Zeugen als das Durchschnitts-Ausbringen aus Londoner Theer eidlich bekräftigt wurden, und deren Mittheilung ich der Güte des Herrn S. B. Boulton verdanke; man wird dieselben für unbedingt zuverlässig ansehen dürfen. Die erste Spalte giebt die in der Fabrik von Burt Boulton & Haywood zu Silvertown, die zweite die in der Fabrik der Gas Light and Coke Company zu Beckton erhaltenen Resultate, nach den Fabrikbüchern; diese beiden sind weitaus die größten Theerdestillationen in England. In der ersten Spalte sind die Oele als wasserfrei angenommen und das Wasser ist dem Gaswasser zugerechnet:

	Silvertown	Beckton
Gaswasser	4,16	2,00
Rohe Naphta . . .	1,50 von 45 Proc. bei 120°	1,66 von 30 Proc. bei 120°
Leichtöl	1,16	1,62
Kreosotöl (mit Naphtalin)	14,16	15,70
Anthracenöl (Grünöl, filtrirtes)	14,00	18,83
30 proc. Anthracen . .	1,80	1,90
Pech	60,00	56,29
Verlust	3,22	2,00
	100,00	100,00

Nach Watson Smith giebt der Theer in Lancashire (wo meist Cannelkohle zur Gasfabrikation gebraucht wird) im Durchschnitt auf 1000 Gallonen von 1,16 specif. Gew. = 5,3 Tons:

	Gall.		Gew.-Proc.
Ammoniakwasser von 4 Proc. . . .	25	=	2,2
Vorlauf	28	=	2,2
Leichtöl	131	=	10,6
Schweröl	87	=	7,6
Anthracenöl	191	=	16,9
	Tons		
Pech	3,25	=	60,5

Bei der Rectification etc. erhält man daraus:

Benzol (90 proc.) etwa	6 Gall.
Auflösungsnaphta	74 „
Carbolsäure	6,5 „
Anthracen (30 proc.)	0,5 Ctr.

Gleich 0,15 Ctr. (7,5 kg) reinem Anthracen.

Folgende Tabelle des Ausbringens aus einer 20 t-Blase von Watson Smith[1]) ist recht lehrreich. Der Theer (Lancashire) hatte ein specifisches Ge-

[1]) Priv.-Mitth.

wicht von 1,167 bei 15½° C. Die Blase faßte 3672 Gall. = 19,125 Ctr. (engl.). Vom Destillat wurden folgende einzelne Portionen aufgefangen:

Nr.		Specif. Gew.	Bei
1	100 Gall. Rohbenzol (Vorlauf)	0,897	10° C.
2	90 „ Ammoniakwasser mit 4 Proc. NH_3		
3	100 „ Leichtöl (incl. Carbolöl)	0,932	16° „
4	100 „ „	0,960	22° „
5	100 „ „	0,980	22° „
6	100 „ „	0,991	29° „
7	100 „ „	1,010	24° „
8	100 „ „	1,014	28° „
9	100 „ Schweröl	1,021	28° „
10	100 „ „	1,025	23° „
11	100 „ „	1,031	24° „
12	100 „ „	1,034	25° „
13	100 „ „	1,043	25° „
14	100 „ „	1,048	22° „
15	100 „ Rothes Oel	1,059	24° „
16	100 „ „ „	1,066	30° „
17	100 „ „ „	1,085	33° „

Die Fractionen 9 bis 11 gaben beim Erkalten reichliche Ausscheidungen von Naphtalin. Von Nr. 12 an setzte man zur Krystallisation für Anthracen bei Seite; doch zeigte 12 bis 14 kaum irgend welche Ausscheidungen; erst die „rothen Oele“ von Nr. 15 an gaben Anthracen und zwar bei dreimaliger Destillation 2,617 Proc. des Oeles, oder 0,35 Proc. des Theers an Roh-Anthracen (Anthracene cake; dies ist eine sehr geringe Ausbeute).

Das Gewicht des Pechs betrug 11,48 Tonnen; aus ihm konnte noch 0,556 vom Pech, oder 0,33 vom Theer, an Rohanthracen gewonnen werden.

Aus Theer von Wigan-Cannelkohle erhielt Watson Smith auf 6,2 Tonnen:

Rohbenzol (Vorlauf)	29 Gall.,	specif. Gew. 0,919
Leichtöl	100 „	„ „ 1,000
„	100 „	„ „ 1,019
Schweröl . . .	220 „	
Rothes Oel . . .	295 „	
Pech	4 Tons.	

Das Schweröl war sehr klar und setzte beim Abkühlen nur Spuren von Naphtalin ab; daneben enthielt es ein wenig Paraffin.

Derselbe erhielt aus Manchester-Theer im Ganzen:

			Preis 1870
Angewendet:	19,125 t	Theer	25 Sh. per Tons
Erhalten:	11,475 t	Pech	20 „ „ „
	0,137 t	Rohanthracen	1 „ „ Pfd.
	1360 Gall.	Schweröl	1 d „ Gall.
	30 „	rohe Carbolsäure (extra gut) . .	3 Sh. „ „
	149 „	rectificirte Auflösungsnaphta . .	$1^1/_2$ „ „ „
	$55^1/_2$ „	50 proc. Benzol	$2^1/_2$ „ „ „
	90 „	Ammoniakwasser (3 proc.).	

Zur Verarbeitung wurden gebraucht:

10 t Kohlen für Theerblase, Dampf etc.,
$14^1/_2$ Gall. concentrirte Schwefelsäure,
$10^1/_4$ „ 60 grädige „
0,112 t Aetznatron (60 proc.),
0,1 bis 0,15 t Aetzkalk.

Nach W. Smith kommen die besten und leichtesten Theere aus kleinen Gasfabriken, welche nicht, wie die großen, auf möglichst hohe Gasausbeute ausgehen. Kleine Händler kutschiren auf dem Lande herum, kaufen solche Pöstchen Theer und Gaswasser auf und führen sie den Theerdestillationen zu.

Folgende Angaben, gesammelt von W. Smith und J. Levinstein, und mitgetheilt von Roscoe in einem öffentlichen Vortrage in der Royal Institution[1]), sind als durchaus vertrauenswürdig zu betrachten.

1 t Lancashire Kohle (= 1016 kg) ergiebt beim Destilliren in Gasretorten durchschnittlich:

		Umgerechnet auf 1000 kg
10 000 Cubikfuß Gas	=	278,5 cbm
20 bis 25 Gall. Gaswasser von $3^1/_2{}^0$ Bé.	=	9—$11^1/_4$ l
woraus man erhält 30 Pfund schwefelsaures Ammoniak	=	13 kg
12 Gall. Theer von 1,16 = 139,2 Pfund		62 „
13 Centner Koks		660 „

Die 12 Gallonen oder 62 kg Theer (als Durchschnittsergebniß des Manchester- und Salford-Theers) geben (als Product von 1 t Kohle):

1,10 Pfund Benzol = 1,10 Anilin . . .	= 0,499 kg
0,90 „ Toluol	0,408 „
= 0,77 Pfund Toluidin	0,349 „
zusammen = 0,623 Pfund Fuchsin . .	0,282 „
oder aus 1,10 Anilin : 1,23 Anilinviolett	0,548 „
1,5 Pfund reines Phenol	0,680 „
= 1,2 Pfund Aurin	0,543 „

[1]) April 16., 1887, S. 7 des mir vom Verfasser zugesendeten Abdruckes.

2,44 Pfund Auflösungsnaphta für Kautschuk	1,106 kg
= 0,12 Xylol	0,054 „
= 0,07 Xylidin	0,031 „
2,40 Pfund schwere Naphta (Brennnaphta) .	1,088 „
6,30 „ Naphtalin	2,857 „
= 5,25 α-Naphtylamin	2,381 „
= 4,75 α- und β-Naphtol	2,154 „
= 7,11 Naphtolscharlach *RRR* (aus α-Naphtylamin und β-Naphtol) .	3,225 „
oder 9,5 Naphtolgelb	4,309 „
17,0 Pfund Kreosotöl	7,7 „
14,0 „ Schweröl	6,34 „
0,46 „ Anthracen	0,208 „
= 2,25 Pfund 20 proc. Alizarin . . .	1,02 „
69,6 Pfund Pech	31,5 „

Färbkraft der aus 1 t Steinkohlen von Lancashire darzustellenden Farben.

0,623 Pfd. Fuchsin färbt 500 Yards Flanell (= 457 m) oder 1,23 Pfd. Methylviolett 1000 Yards (= 914 m) von 27 Zoll (= 0,686 m) Breite voll aus.

9,50 Pfd. Naphtolgelb färbt 3800 Yards (= 3473 m) oder 7,11 Pfd. Naphtolscharlach 2560 Yards (= 2340 m) Flanell von 27 Zoll Breite voll aus.

1,2 Pfd. Aurin färbt 120 Yards (= 110 m) Flanell.

2,25 Pfd. 20 proc. Alizarin färbt 225 Yards (= 205 m) Baumwolltuch ein volles Türkisch-Roth.

Folgende Statistik ist auf Ersuchen des Verfassers von Herrn Wilton, dem Director des großen Theerwerkes zu Beckton, aufgestellt worden, als Erzeugniß von Großbritannien im Jahre 1885 (umgerechnet auf Metersystem):

Ammoniakwasser (aus Theer)	16 350 cbm	= 1200 t (als Sulfat)
Carbolsäure (rohe)	2 721 „	
Kreosotöl	98 000 „	
Hiervon flüssiges Kreosot	49 000 „	
„ Kreosotsalz (= Rohnaphtalin) . .		56 620 t
entsprechend Reinnaphtalin . . .		25 310 t
Grünes Oel	92 500 „	
Benzol und Toluol	6 800 „	
Auflösungsnaphta	2 800 „	
Reinanthracen		3 420 t
Pech		396 000 t

Gesammtmenge des destillirten Theers = 120 Millionen Gallonen, etwa = 645 000 t.

Die folgenden beiden, der Vollständigkeit wegen hier mitzutheilenden Zusammenstellungen können keine große Zuverlässigkeit beanspruchen.

Nach der Chemiker-Zeitung, 1879, S. 148, geben 11 250 l = 10 t Londoner Theer:

Benzol (50 proc.) . . .	12,96 l	=	1,1 Proc.
Auflösungsnaphta . .	12,15 „	=	1,0 „
Brennnaphta	16,75 „	=	1,4 „
Kreosotöle	373,5 „	=	35,0 „
Anthracen (30 proc.) .	11,25 „	=	1,0 „
Pech	5870 kg	=	58,6 „

Nach Calvert[1]) ergiebt der Theer aus:

	Leichtöl Proc.	Neutrales Schweröl Proc.	Phenol Proc.	Paraffin Proc.	Naphtalin Proc.	Pech Proc.
Boghead	12	30	3	41	—	14
Cannelkohle	9	40	14	—	15	22
Newcastle Kohle	2	12	5	—	58	23
Staffordshire Kohle	5	35	9	—	22	29

(Diese in allen Büchern wiederholten Angaben Calvert's sind augenscheinlich falsch. Man kann wahrlich nicht Theer ohne allen Verlust destilliren — alle Zahlen gehen gerade auf 100 auf — und geradezu unsinnig ist die Angabe, daß in dem Newcastler Theer nur 18 Proc. flüssige Producte auf 58 Proc. Naphtalin und 23 Proc. Pech vorkommen sollen.)

Nach Häußermann[2]) liefern 100 Thle. Theer aus deutschen Kohlen:

5	bis	8	Proc.	Leichtöl,
25	„	30	„	Schweröl,
8	„	10	„	Anthracenöl,
50	„	55	„	Pech.

An Endproducten soll der Theer ergeben:

0,6	Proc.	Benzol,
0,4	„	Toluol,
0,5	„	höhere Homologe,
8 bis 12	„	reines Naphtalin,
5 „ 6	„	Phenol,
0,25 bis 0,3	„	Anthracen.

[1]) Compt. rend. 49, 262. [2]) Industrie der Theerfarbstoffe, S. 13.

Nach G. Schultz[1]) erhielt man in einer rheinischen Fabrik aus 100 Thln. Theer:

Reines Benzol (für Anilin und als Fleckwasser)	1,00 Thle.
Reines Anthracen	0,33 „
Reines Naphtalin	2,00 „
Kreosotöl	30,00 „
Pech	60,00 „
Ammoniakwasser	2 bis 10 „

Analysen von Koksofentheer sind auf S. 53 und 69 angeführt worden (vgl. auch solche im Anhange).

Probiren von Theer.

Wenn man eine Theersorte in kleinerem Maßstabe auf ihr Ausbringen probiren will, so muß man eine Destillation ganz nach denselben Regeln wie im Großen vornehmen. Das Resultat derselben wird um so zuverlässiger sein, je größer der Maßstab der Probeoperation ist. Bei Anwendung von 50 Liter werden z. B. die Resultate nur annähernde sein, namentlich für Benzol und Naphta. Besser fährt man schon mit Proberetorten von 300 bis 400 Liter; noch sicherer aber, wenn man 800 bis 1000 Liter aus einer Leichtölblase (Cap. 10) destillirt. Die dabei gewonnenen Producte werden gewogen resp. gemessen und Leichtöl und Vorlauf nach den am Schlusse von Cap. 11 gegebenen Regeln auf ihr Ausbringen an Benzol und Naphta geprüft.

Wo die Probe mit gewöhnlichen Laboratoriumsapparaten vorgenommen werden muß, werden folgende Winke von Watson Smith[2]) sehr nützlich gefunden werden.

Wer Proben von Steinkohlentheer (Holztheer verhält sich ganz ähnlich) zu destilliren versucht hat, weiß, daß in Folge der Anwesenheit von (oft beträchtlichen Mengen) Wasser es außerordentlich schwer ist, in dem ersten Stadium des Processes ein Uebersteigen des Retorteninhaltes zu vermeiden. Zuweilen benutzt man deshalb unverhältnißmäßig große eiserne Retorten zur Probe von ganz kleinen Mengen Theer, um möglichst viel Raum zum Steigen zu lassen. Mit dem gleich zu beschreibenden Verfahren hat man aber in Owens College (Manchester) nur große Glasretorten benutzt, welche $2^1/_2$ Liter fassen, wenn sie bis etwa 2 cm unterhalb des Retortenhalses gefüllt sind, und hat sich bei Anwendung passender Vorsichtsmaßregeln keine Schwierigkeit in der Fractionirung des Theers ergeben. Folgendes sind die zu beobachtenden Hauptpunkte.

Man befreit zuerst den Theer möglichst von Wasser, indem man ihn etwa in einem großen, mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase 24 Stunden in heißem Wasser stehen läßt. Hierdurch wird der Theer dünnflüssiger, und das Wasser scheidet sich leichter ab. Der Theer setzt sich zu Boden, das Wasser bildet

---

[1]) Chemie des Steinkohlentheers, 2. Aufl., 1, 67. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 496.

oben eine Schicht, die man nach dem Erkalten abgießen kann. Oft kann man sehr viel Wasser entfernen, indem man das Gefäß abwechselnd nach verschiedenen Richtungen neigt, wobei das Wasser schneller nach dem niedrigeren Punkte hinfließt als der Theer, und abgegossen werden kann, ehe letzterer dahin kommt. Bei Theeren oder Theerölen, welche leichter als Wasser sind, sammelt sich durch die Erwärmung eine Schicht Wasser unter dem Theer, den man dann einfach abgießen kann.

Um das specifische Gewicht eines Theers zu bestimmen, gießt W. Smith 1 Liter des wie oben möglichst entwässerten Theers in ein tarirtes Gefäß, läßt auf 15° abkühlen und wägt. Mit einem gewöhnlichen Pyknometer würde man nicht gut operiren können. Zur Destillation gießt man etwa 2½ Liter des Theers in eine große Glasretorte, deren Stativ man in einem eisernen Untersatz mit 15 bis 20 cm hohen Seitenwänden aufstellt, das im Falle des Platzens der Retorte den heißen Theer aufzunehmen hat. In dem Tubulus wird außer dem Thermometer noch ein Glasrohr eingesetzt, das fein ausgezogen ist und etwa halbwegs in die Flüssigkeit hineinragt. Ein langsamer Luftstrom wird durch dieses Rohr und den Theer getrieben, und die Temperatur des letzteren langsam auf 60 bis 70° gesteigert. Bei dieser Temperatur beläßt man ihn nöthigenfalls 1 bis 2 Tage, bis alles Ammoniakwasser ausgetrieben ist. Dabei kann sich eine Schicht von Ammoniakwasser auf dem Theer bilden, die man, wenn sie erheblich ist, am besten durch Oeffnen des Stopfens und Abgießen entfernt. Zuweilen kann man sich durch diese, nur wenige Minuten in Anspruch nehmende Operation eine langsame Destillation von einem oder zwei Tagen ersparen. Wenn der Theer benzolreich ist, so verbindet man die Vorlage, welche doppelt tubulirt sein muß, mit einer Waschflasche, welche etwas Schweröl zur Zurückhaltung der durch den Luftstrom fortgeführten Naphtadämpfe enthält. Die Naphta wird nachher wiedergewonnen, indem man Wasserdampf durch das Oel bläst, und das Gefäß mit einem Kühler verbindet. Wenn alles Wasser aus dem Theer entfernt ist, wird die Destillation ganz glatt weiter gehen.

Es wird jedenfalls zu empfehlen sein, während der Destillation den oberen Theil der Retorte durch eine Haube von Asbestpapier oder auch von dünnem Blech warm zu halten, um das Zurückfallen von Destillat in die siedende Flüssigkeit zu vermeiden.

Angaben über die von mir selbst angewendeten Methoden werden im Anhange, bei Gelegenheit der neuen Analysen von Koksofentheer gegeben werden.

Sechstes Capitel.

Pech.

Es ist im vorigen Capitel erwähnt worden, daß man je nach der Art der Destillation des Theers einen mehr oder weniger consistenten Rückstand bekommt. Wird nur das Leichtöl abdestillirt, also so lange, bis das specifische Gewicht des Destillats dem des Wassers gerade gleichkommt, so erhält man eine sehr dickflüssige Masse, welche man in Frankreich „brai liquide“ nennt, und in England zuweilen als „asphalt“ bezeichnet. Es ist jetzt aber kaum noch üblich, in dieser Weise zu arbeiten; was die Fabriken (auch die englischen) Asphalt nennen, besteht aus einer künstlichen Mischung von gewöhnlichem Pech mit Kreosotöl, meist noch gemengt mit Sand u. dgl.

Wenn man noch weitere 10 Proc. abdestillirt, ist der Rückstand „weiches Pech“; dann kommt mäßig hartes Pech, und hartes Pech erhält man, wenn man den Proceß so weit führt, als dies überhaupt in schmiedeeisernen Blasen angeht (S. 209). Eine andere Regel ist folgende:

Man erhält weiches Pech, wenn man die Destillation vor dem Abtreiben des Anthracens unterbricht, etwa wenn das specifische Gewicht des Destillats 1,090 beträgt; hartes Pech, wenn man bis zum specifischen Gewicht 1,120 der Oele geht; dazwischen mittelhartes Pech.

Wenn der „Asphalt“ nur durch Abdestilliren des Leichtöls erhalten worden ist, so enthält er natürlich alle Bestandtheile des Kreosotöls, also Naphtalin, Phenole u. s. w., sowie auch alle höher siedenden Körper.

Eigentliches „Pech“ enthält stets die wenigst flüchtigen Bestandtheile des Theers, wie Anthracen, Phenanthren, Chrysen, Pyren ꝛc., zugleich mit einigen sehr wenig genau bekannten Körpern, wie Bitumen ꝛc., und mit freiem Kohlenstoff, oder vielleicht nur Kohlen- oder Koksstaub in außerordentlich fein vertheiltem Zustande. Möglicherweise ist jedoch auch fast ganz reiner Kohlenstoff oder Graphit im Steinkohlentheer vorhanden, entstanden durch die Zersetzung von Theerölen an den heißen Retortenwänden. Der Werth des Theers wird bedeutend verringert, wenn viel „freier Kohlenstoff“ vorhanden ist, worin Kohlen- und Koksstaub stets inbegriffen sind (S. 142).

Behrens[1]) erhielt durch Digeriren von Pech, aus dem die Oele bis zum specifischen Gewicht 1,120 entfernt waren, mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, wieder

[1]) Dingler's Journ. 208, 369.

mit kochendem Benzol und kochendem Alkohol (also durch die sonst zur Isolirung des „freien Kohlenstoffs“ angewendete Behandlung) 23,54 Proc. eines schwarzen Pulvers, welches 90,836 C, 3,058 H und 0,398 Asche enthielt; bei etwas verschiedener Behandlung zeigte der Rückstand 91,921 C, 3,157 H und 0,872 Asche, also ganz ähnlich der Anthracitkohle von Süd-Wales (vgl. unten Heußer's Patent).

Nach Habets[1]) besteht gutes Hartpech aus 75,32 Proc. Kohlenstoff, 8,9 Proc. Wasserstoff, 16,06 Proc. Sauerstoff, 0,43 Proc. Asche, und hat ein specifisches Gewicht von 1,275 bis 1,286.

Hartes Pech zertheilt sich leicht in Schollen, welche selbst in der Sonnenhitze nicht erweichen und stets, auch im Sommer, lose verladen werden können, sowohl in Eisenbahnwagen als in Schiffen; mittelweiches Pech kann man noch in Eisenbahnwagen lose verladen, aber nicht in Schiffen, wo es wenigstens bei wärmerem Wetter zu einer Masse zusammenbacken würde; daher können die englischen Fabriken nur hartes Pech über See verschicken, und auch die französischen machen dies im Sommer vorzugsweise. Weiches Pech kann man überhaupt nur in Fässern verladen, und läßt es gewöhnlich gleich aus der Theerblase in diese laufen.

Die Briquettesfabrikanten, namentlich in Belgien, ziehen das weiche Pech weitaus dem harten vor, und daher sind die deutschen Fabrikanten gezwungen, wenigstens mittelweiches Pech zu machen.

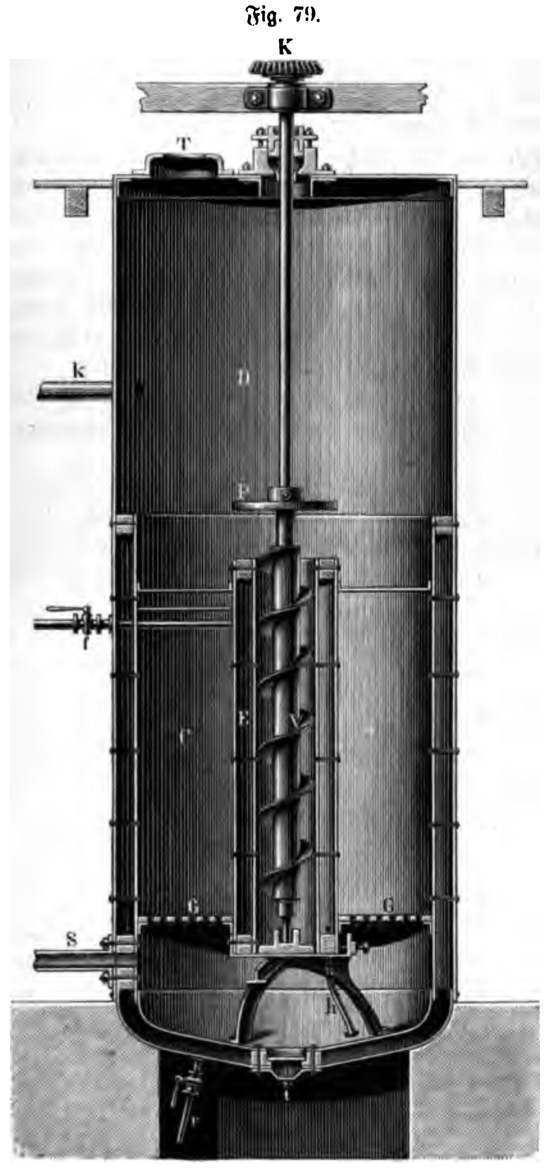
Wenn man nicht schon in den Theerblasen selbst oder in der Pechkammer das noch flüssige, harte Pech durch Einpumpen von Oelen weicher machen kann, so ist die letztere Operation complicirter. Wo man also gezwungen ist, hartes Pech zu kaufen, aber dasselbe zur Briquettesfabrikation durchaus weicher haben muß, wendet man specielle Mittel an, um das harte Pech weich zu machen oder „wiederzubeleben“. Ein dafür passender Apparat, welcher an den Kohlengruben von Blanzy fungirt, sei nach Payen's Précis de Chimie industrielle 1878, t. II, p. 949, beschrieben.

In Fig. 79 (a. f. S.) bedeutet *C* einen stehenden Kessel von 1,80 m Durchmesser und 2,80 m Höhe, mit einem Dampfmantel und ungefähr von 9 cbm Inhalt. In der Mitte rotirt eine endlose Schraube *V*, umgeben von einem ringförmigen Mantel *E*, der durch den durch *f* eintretenden und bei *h* in den äußeren Dampfmantel austretenden Dampf erhitzt wird; durch *r* läuft das Condensationswasser fort. Unten befindet sich der ringförmige Rost *G G* aus gelochtem Eisenblech zur Zurückhaltung grober Stücken, das Rohr *S* zum Abfließen des wiederbelebten Pechs, und ein Reinigungsverschluß *t*. Der Kessel *C* wird überragt von einer eisenblechenen Kammer gleichen Inhalts *D*, zur Aufnahme des bei der Operation entstehenden Schaumes. Hier befindet sich das Mannloch *T* und eine Stopfbüchse, durch welche die Welle der Schraube *V* hindurchpassirt. Man arbeitet in folgender Weise. Eine gewisse Menge Theer, Schweröl &c. wird durch das Rohr *k* in den Apparat eingelassen; man erhitzt durch Dampf auf 150°, läßt die Schraube umgehen und setzt nach und nach das wiederzubelebende Pech durch das Mannloch *T* zu. Der Zusatz von Theer und Pech wird fortgesetzt, bis der Kessel ungefähr 9 Tonnen Substanz enthält. Das Blech *P* verhindert, daß das

[1]) Citirt von Gurlt, Steinkohlenbriquettes, S. 23.

durch *T* eingeworfene Pech auf die Schraube fällt; dieses schmilzt bald in dem heißen Theer; die Mischung passirt durch das Sieb *G*, wird durch die Schraube *V* gehoben und oben wieder ausgestoßen. Nach acht Stunden ist Alles geschmolzen und homogen; man öffnet nun den Ablaßhahn und läßt das wiederbelebte Pech in die Kühlgefäße ab, worauf die Operation sofort wieder von Neuem anfangen kann

Fig. 79.



Zur „Wiederbelebung“ nimmt man entweder Schweröl, oder Naphtalin, oder Theer, welcher nur des leichten Oeles beraubt ist (Asphalt). Man hat zu Blanzy gefunden, daß das Schweröl die agglomerirende (verkittende Kraft des Pechs nicht modificirte, sondern dasselbe nur flüssiger machte; Naphtalin vermehrte die Agglomerationskraft, aber verursachte ein Erstarren bei zu niedriger Temperatur, am besten verhielt sich der der leichten Oele beraubte Theer, von welchem auf 100 Thle. Pech etwa 10 bis 20 Thle. gebraucht wurden. (Vermuthlich wäre am besten das vom Anthracen befreite „Schmieröl“.)

Als Reductionsmittel in chemischen Processen (zur Sodaschmelze, zur Schwefelbariumfabrikation u. s. f.) ist das Theerpech ganz ausgezeichnet, weil es fast ganz aschen-, schwefel- und stickstofffrei ist; meist ist es jedoch zu theuer für diesen Zweck.

Das Theerpech soll sich nach einem englischen Patente von E. J. Payne und W. Clarke (vom 5. October 1872) sehr gut zur Cementstahlfabrikation

eigenen. Man bettet die zu stählenden Artikel mit dem Pechpulver in eiserne Kästen ein und setzt sie einer mäßigen Hitze aus. Die Verbindung des Pechkohlenstoffes mit dem Eisen soll in viel kürzerer Zeit zu Stande kommen, als bei irgend einer anderen Kohlenstoffart.

Die Hauptverwendung des Theerpechs ist die zur Fabrikation von Briquettes (Kohlenziegeln, Péras, Patent fuel) aus Kleinkohle oder Kokspulver (coke aggloméré). Da eine Beschreibung dieser Industrie den Rahmen dieses Werkes überschreiten würde, so sei hierfür in erster Linie auf das im Erscheinen begriffene, dieser Sammlung angehörige Werk von F. Fischer über Brennstoffe verwiesen; ferner auf die betreffenden Artikel in Payen's Technischer Chemie, in Stohmann-Kerl's Encyclopädie rc. Auch giebt es hierüber Specialwerke, wie das von G. Franquoy: Die Fabrikation der künstlichen Brennstoffe, deutsch bearbeitet von Th. Oppler. Eine kurze Uebersicht des neuesten Standes dieser Industrie giebt A. Gurlt, Die Bereitung der Steinkohlenbriquettes (Braunschweig, 1880) und Jünemann, Die Briquettesindustrie (Hartleben's Verlag).

Es scheint, daß man diese Industrie Ferrand & Marsais verdankt, welche 1832 ein französisches Patent zur Anwendung von Steinkohlentheer für diesen Zweck erhielten. Seit 1842 wendete Marsais weiches Pech an und gründete in demselben Jahre die Fabrik zu Bérard bei St. Etienne. Hartes Pech wurde 1843 in England von Wyland verwendet, seit 1854 auch in Frankreich. Die bei St. Etienne fabricirten Briquettes wurden unter dem Namen „péras“ verkauft.

Die Fabrikation von Kohlenziegeln bietet eine naturgemäße Verwendung für die großen Mengen von Kohlenklein, welches von den meisten Kohlengruben erhalten wird und nur zu äußerst geringem Preise oder auch gar nicht verkäuflich ist. Merkwürdiger Weise hat sich diese Industrie hauptsächlich in Frankreich und Belgien entwickelt, viel weniger in England und Deutschland, obwohl hier ungeheure Mengen von Rohmaterial zur Verfügung stehen, z. B. in Westphalen. Die gegenwärtige Erzeugung von Kohlenziegeln wird wie folgt geschätzt[1]:

	Zahl der Werke	Tonnen
Frankreich	31	1 000 000
Belgien	16	500 000
England	7	300 000
Oesterreich	5	250 000
Deutschland	4	200 000
Italien	3	150 000
Spanien	3	100 000
Rußland	1	100 000
Schweden	1	
		2 600 000

Gute Briquettes sollen nicht über 10 kg schwer sein und die Festigkeit natürlicher Kohlen besitzen, wozu es nöthig ist, daß der Pechzusatz mindestens 5 Proc., bei nicht sehr starkem Drucke 8 bis 9 Proc. beträgt. Ihr Aschengehalt soll für

[1]) Schultz, Steinkohlentheer, 2. Aufl., I, 87.

Betriebswelle sitzende Excenter die Preßkolben abwechselnd in die Formen eindrücken und herausziehen kann. Beim Rückgange des Stempels wird jedesmal von Neuem in die Form Preßmasse eingeführt, die sich beim Vorgehen gegen die schon vorhandene Masse anpreßt und diese zugleich aus dem offenen Ende der Form ausdrückt. Bei der Maschine von Bouriez wird der Kolben durch eine Kurbelstange in die Formen eingepreßt, und zwar schneller, als bei der vorgenannten Maschine, wodurch erzielt wird, daß der austretende Strang sich leicht in Scheiben theilen läßt. Mit dieser Maschine ist auch das Gemisch mit hartem Pech zu verarbeiten. Unter den Maschinen mit hydraulischer Pressung werden die von Revollier- und Mazeline besprochen. Berg hält unter den in Westphalen bestehenden Verhältnissen die Fabrikation von Pechbriquettes für unrentabel, und empfiehlt eher Carragheenmoos, dessen Kosten pro Centner Kohlenziegel sich auf 3 Pfennige belaufen; bei einer Production von 60 Tonnen erreichen die Herstellungskosten 6 Pfennige.

Für genauere Angaben über alle diese Verhältnisse sei namentlich auf die oben angeführte Schrift von Gurlt verwiesen.

Von neueren Patenten über Briquettesfabrikation wollen wir anführen:
E. F. Trebbar (D. R.-P. Nr. 16017); G. H. Lenk & W. H. Lehmann (D. R.-P. Nr. 15789); G. J. P. Couffinhal (D. R.-P. Nr. 15239); W. Neuhaus & O. Henniges (D. R.-P. Nr. 18538); S. Butler (E. P. Nr. 7791, 1886)..

Bornemisza & Kopal (D. R.-P. Nr. 31664) machen ein künstliches Brennmaterial durch Mischung von 100 Thln. geschmolzenem Steinkohlentheerpech mit Holzabfällen oder anderen Abfällen pflanzlicher Art, Abkühlen auf Steinplatten, Formen in Stücke von 10 × 5 cm mit einem Loch in der Mitte, Verkoken dieser Stücke durch Aufstecken auf einen Eisenstab und Erhitzen in einem Drahtcylinder in einer gewöhnlichen Gasretorte und Pressen des Productes in heißem Zustande.

Firnisse aus Pech; präparirter Theer.

Eine sehr rationelle Verwendung des Steinkohlentheers ist diejenige zu Firnissen (Lacken), namentlich für Eisen, dann auch für Holz ꝛc., natürlich stets von schwarzer Farbe. Sie werden sämmtlich in sehr einfacher Weise durch Schmelzen von Pech mit verschiedenen Destillationsproducten des Theers dargestellt, verlangen also keine Zufuhr eines fremden Materials und bewegen sich ganz im Kreise der selbst gewonnenen Producte. Für ihre Fabrikation braucht man nichts als einen offenen eisernen Kessel, welcher in einem bedeckten Locale aufgestellt ist, aber von außen her geheizt wird. Besser freilich nimmt man einen geschlossenen Kessel mit mechanischer Rührvorrichtung. Der Kessel kann aus Gußeisen oder Schmiedeeisen sein; vorzuziehen ist das letztere, weil kein (hier sehr feuergefährliches) Springen vorkommen kann; man giebt ihm dann entweder die

Form eines stehenden Cylinders mit schwach auswärts gewölbtem Boden, oder auch die eines liegenden Cylinders. Für Arbeiten in sehr großem Maßstabe könnte man recht gut den S. 240, Fig. 79 dargestellten Mischapparat gebrauchen.

In dem Kessel wird nun zunächst die ganze zu verarbeitende Portion Pech eingeschmolzen, indem man zugleich ein wenig von dem zu verwendenden Oele zusetzt, was die Schmelzung des Pechs sehr beschleunigt und sein baldiges Wiedererstarren hindert. Die Hitze wird aber trotzdem ziemlich hoch steigen, ehe alles Pech flüssig geworden ist, und es ist darum durchaus räthlich, erst wieder etwas abkühlen zu lassen, damit das zuzusetzende Oel nicht ins Kochen geräth, was natürlich am ehesten bei den leichteren Oelen oder Naphta vorkommen kann; doch darf man nicht so lange warten, daß die Mischung nicht noch vollkommen flüssig bliebe. Man setzt also nach einiger Abkühlung den Rest des zu verwendenden Oeles zu, aber ganz allmälig, indem jede einzelne Portion vollkommen in die Masse eingerührt wird. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine kleine Probe, welche man abkühlen läßt, um zu sehen, ob der Firniß schon die nöthige Consistenz erreicht habe.

Die ordinärste Sorte Firniß stellt man in der oben beschriebenen Weise aus Pech und schwerem Oele dar. In diesem Falle kann man jedoch noch einfacher verfahren; man destillirt nämlich den Theer (da wo es darauf ankommt, in einer besonderen, kleineren Blase), bis das Leichtöl anfängt, in das Schweröl überzugehen, oder bis das Mittelöl ganz fort ist (also etwa bis 240°), hält mit dem Feuern ein, läßt etwas abkühlen und verdünnt nun den Rückstand (den wir oben als „Asphalt“ kennen gelernt haben) in der Blase selbst mit der nöthigen Menge (ungefähr 3/4 vom Gewichte des Pechs) Schweröl, worauf man noch ganz flüssig abläßt. Man kann sogar so verfahren, daß man in der Blase selbst bis zu hartem Pech abdestillirt, um das Anthracen zu gewinnen, und dann die vom Anthracen befreiten Schweröle, sowie anderes gerade zur Verfügung stehende Schweröl, am besten immer solches, aus dem das Naphtalin auskrystallisirt ist, bis zum nöthigen Verdünnungsgrade zusetzt. Gutes Mischen ist auch hier absolut nöthig. Wir haben S. 213 und 217 beschrieben, wie man dies in den Blasen ausführt; zuweilen bewirkt man aber auch die Mischung in der Pechkammer, indem man das Kreosotöl in das noch flüssige Pech einlaufen läßt. Der so erhaltene Firniß, welcher in Deutschland gewöhnlich „präparirter Theer“ genannt wird, kommt den Fabrikanten viel billiger zu stehen, als roher Theer, da ja die werthvollsten Bestandtheile des letzteren (Benzol, Toluol, Phenol, Anthracen, neuerdings auch Naphtalin) sämmtlich entfernt sind; dabei ist aber dieser „präparirte“ Theer für Anstriche oder zur Dachpappenfabrikation, in der Seilerei &c. viel werthvoller als roher Theer. Er dringt weit schneller und tiefer in Holz, Stein u. dgl. ein, als roher oder selbst gekochter (von Wasser befreiter) Steinkohlentheer, und trocknet auch bei weitem schneller; letzteres giebt ihm selbst einen Vorzug vor dem Holztheer (Stockholmer Theer), und wird eine Art desselben zuweilen als „künstlicher Stockholmer Theer“ verkauft. Vor allem ist dieses Product auch den Sodafabriken und anderen chemischen Fabriken zum Anstreichen oder Tränken des gegen Säuren, Chlor &c. zu schützenden Holz-, Eisen- und Steinwerkes zu empfehlen. Auf Eisenwaaren, wo roher Steinkohlentheer wegen

des das Rosten befördernden Ammoniakgehaltes gar nicht und nur gekochter Theer anzuwenden ist, ist er auch dem letzteren weitaus vorzuziehen, da er nicht nur viel schneller, sondern auch immer ohne Risse eintrocknet und einen schönen, glänzenden Ueberzug bildet. Die Trockenzeit wechselt je nach der Witterung von 12 bis 24 Stunden. Da der Ueberzug, welchen diese Art Firniß bildet, eine ziemliche Dicke hat, so ist er nur für grobe Eisenwaaren verwendbar, aber für diese ganz ausgezeichnet.

Eine feinere Sorte erhält man, wenn man Pech mit Leichtöl in der oben angegebenen Art zusammenschmilzt; man nimmt hierzu jedoch nicht das direct aus den Theerblasen abdestillirte Oel, sondern die letzten Portionen des aus der Leichtölblase abdestillirten oder das vom Phenolnatrium abgezogene Oel (vgl. Cap. 9), welche mithin ihre werthvolleren Theile schon abgegeben haben. Man kann auf 100 Thle. mittelhartes Pech etwa 60 Thle. Leichtöl rechnen. Dieser Firniß giebt eine glänzendere und glattere Oberfläche als der vorige und bildet einen viel dünneren Ueberzug; seine Trockenzeit ist vier bis sechs Stunden, und er ist schon für feinere Eisenwaaren verwendbar.

Endlich kann man auch noch schneller trocknende und dünner liegende Firnisse in allen Graden erhalten, wenn man einen Theil des Leichtöls durch Naphta ersetzt; man kann dazu die geringste Sorte der Naphta anwenden, oder auch eine solche direct zu diesem Zwecke darstellen, indem man bei der Dampfrectification (Cap. 11) über den sonst innegehaltenen Endpunkt hinausgeht. Regel ist dabei, zuerst alles zu verwendende Leichtöl in das Pech hineinzuarbeiten und dann erst die Naphta zuzusetzen, indem man das Gemisch noch so warm bleiben läßt, als es mit der Flüchtigkeit der Naphta verträglich ist. Außerdem ist sehr gründliches, längere Zeit anhaltendes Rühren nothwendig, da die Naphta sich nicht so leicht dem Firniß einverleiben läßt, wie die schwereren Oele; es kann sonst vorkommen, daß sich der Firniß in einen schwarzen Bodensatz und darauf schwimmende Naphta trennt. Man kann es mit Hülfe selbst ganz ordinärer Naphta leicht dahin bringen, einen in einer Stunde, ja in einer Viertelstunde, trocknenden Eisenlack herzustellen, welcher für alle Eisenwaaren verwendbar ist, wo seine schwarze Farbe nichts schadet. Statt Steinkohlennaphta kann man auch Petroleumäther u. dgl. anwenden.

Alle drei Sorten haften ungemein fest am Eisen und erlangen nach dem Trocknen einen ziemlichen Grad von Härte, neben starkem Glanz und großer Glätte; letzteres gilt namentlich von den besseren Sorten.

Ein Patent von Marchisis u. Stevens (E. P. 23. September 1870) will solchen Firniß durch Erwärmen mit Chlorkalk- oder Kochsalzlösung und darauf folgendes Waschen mit Eisenvitriol verbessern. Der Erfolg davon ist mir nicht bekannt.

Chaumont[1]) macht einen Firniß für Holz oder Metall durch Auflösen von Theerasphalt (300 Thln.) in (100 Thln.) Schwefelkohlenstoff. Statt des Asphalts kann man auch natürliches Bitumen oder Harz anwenden. Man bringt den Asphalt in einen Bottich, schüttet den Schwefelkohlenstoff darauf und schließt

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1865, S. 686.

das Gefäß luftdicht ab, um die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs zu hindern. In 12 bis 24 Stunden ist der Asphalt ꝛc. aufgelöst und der Firniß fertig, dessen Geruch ihn freilich kaum empfehlen wird.

Nach Watson Smith[1]) bekommt man einen guten Firniß für wasserdichte Decken (tarpaulins) durch Schmelzen von Holztheerpech mit etwa dem gleichen Gewichte Steinkohlentheer-Schweröl. Ferner einen sehr guten Eisenlack durch Schmelzen von 6 Pfd. dunkelfarbigem Colophonium mit 1/6 Gall. (sage etwa 1/2 Pfd.) Leinölfirniß und 1 Gall. (etwa 10 Pfd.) Schweröl, für feinere Arbeiten mit Zusatz von ein wenig Gummi, um ihm Glanz zu geben, und von beliebigen Farbstoffen.

E. Heußer (D. R.-P. Nr. 24231) extrahirt Pech mit warmem leichtem Theeröl oder Petroleumbenzin. Die gebildete Lösung läßt beim Verdampfen eine natürlichem Asphalt ähnliche Masse. Der nach dem Ausziehen bleibende Rückstand giebt eine schwarze Farbe von großer Deckkraft.

Asphalt, Asphaltpapier, Dachpappe ꝛc.

Sowohl der bei der directen Destillation des Theers erhaltene, als auch der durch Vermischen von Pech mit Schweröl und festen Substanzen dargestellte Asphalt ist zu vielen Verwendungen tauglich. Man verwendet ihn da, wo es sich um Abhaltung von Bodenfeuchtigkeit, Schutz von im Boden versenkten Eisenröhren oder Reservoiren handelt. Zu diesem Zwecke mischt man die halb flüssige Masse mit Sand, Asche u. dgl. bis zur klumpigen Consistenz und wendet diese Mischung in einer Schicht von 10 bis 15 cm Dicke an. (Näheres über solche Mischungen weiter unten.)

Ein solcher „Asphalt“, direct durch Verdampfen von Theer hergestellt, dürfte jetzt nicht mehr so oft als früher verwendet werden; dagegen stellt man häufig ähnliche Mischungen künstlich dar, indem man nach völligem Abtreiben des Anthracenöls die inzwischen von werthvolleren Bestandtheilen (namentlich Phenol und Anthracen) befreiten Schweröle wieder in die Blase zurückpumpt, bis die richtige Consistenz des Rückstandes erreicht ist. Man stellt hierdurch nicht nur weiches Pech (s. u.), sondern auch „Asphalt“, und bei noch größerer Verdünnung „präparirten Theer“ oder „künstlichen Stockholmer Theer“ dar, welche namentlich in der Dachpappenfabrikation sehr weite Anwendung finden (s. u.).

Die Verwendung des Pechs (Asphalts) zu Straßenpflaster ist in vieler Beziehung empfehlenswerth. Als Kitt zur Verbindung der Pflastersteine gebraucht, wie dies z. B. in Manchester geschieht, macht es den Boden undurchdringlich für den Durchgang der Verunreinigungen von unten her und gestattet nicht den Durchgang schädlicher Effluvien. Auch direct als Surrogat des natürlichen Asphalts wird das Theerpech gebraucht, jedoch nur in Mischung mit natürlichem Asphalt, zum Asphaltiren von Trottoirs ꝛc. und zur Isolirung von Grundmauern behufs Abhaltung der Bodenfeuchtigkeit. Man schmilzt das Gemenge wie gewöhnlich

[1]) Priv.-Mittheil.

in Kesseln, versetzt es mit Sand, Ziegelmehl, Asche, Kreide u. dgl. bis zur nöthigen Consistenz (wozu man etwa das vierfache Gewicht des Pechs brauchen wird), verrührt gehörig, am besten auf mechanischem Wege in einer Mörtelmühle, und trägt das Ganze heiß auf. Für Trottoire mahlt man das Pech mit dem gleichen Gewichte sandiger oder steiniger Materialien, schmilzt es in einem Kessel und setzt beim Verlegen noch einmal die gleiche Menge Kies zu, so daß das fertige Pflaster etwa 30 Proc. Pech enthält. Es ist jedoch nicht anzurathen, hierzu nur Steinkohlentheerpech für sich allein, ohne Zusatz von natürlichem Bitumen, zu nehmen; letzteres ist viel inniger mit den erdigen Materialien verbunden, als man dies bei ersterem thun kann; aber ein Gemenge beider ist sehr gut, und billiger als mit natürlichem Asphalt allein dargestellt. In ganz ähnlicher Weise bereitet man auch geformte Steine aus Pech und gemahlenem Gestein.

In einigen schottischen Fabriken läßt man das Pech direct aus der Theerblase in eine Mörtelmühle laufen, wo es mit Sand, zuweilen auch mit Kalk, innig gemengt wird. Aus der Mühle wird die Mischung noch in flüssigem Zustande in Sandformen abgelassen, wo sie erstarrt. Bis zu diesem Zeitpunkte entweichen sehr unangenehm riechende Dämpfe; daher sollte die Mischmühle u. dgl. mit einem Dunstabzug bedeckt sein, aus dem die Dämpfe durch ein Rohr in den Schornstein abgeleitet werden. Der Raum zwischen dem Rande des Abzugschlots und der Mühle sollte mit Sackleinewand verhängt sein, welche man nur an den zur Arbeit nothwendigen Stellen aufhebt (Dr. Ballard).

Gobin (E. P. 1865, vom 9. Mai 1878) schmilzt 15 Thle. bituminösen Schiefer mit 35 Thln. Steinkohlentheerpech in Kesseln zusammen, bis der anfangs entstehende Schaum verschwunden ist. Dann setzt man 10 Thle. Koks und 130 Thle. Kalkstein, beide gepulvert, gut gemischt und einige Zeit durch Erhitzen über 100° entwässert, zu. Vor der Abkühlung setzt man noch 160 Thle. feinen, durch Erhitzung gut getrockneten Kies zu. Für Straßenpflaster vermehrt man den Kieszusatz bis auf etwa 190 Thle., formt die Masse in Blöcke von etwa $20 \times 15 \times 10$ cm und setzt diese wie gewöhnliche Pflastersteine auf eine Schicht Kies oder Sand.

Nach einem Patente von Daguzan (D. R.-P. Nr. 4999) mischt man vorher bis zur völligen Entwässerung erhitzten Theer (also wohl = brai liquide) mit vorher „geröstetem“, fein gepulvertem Kalkstein oder Marmor (also Aetzkalk), 5 Proc. Eisenoxyd, kieselsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk ꝛc.

Thenius[1]) beschreibt die Verwendung von weichem Pech zu Asphalt und Mastix durch Mischen mit 10 Proc. Harzöl, wodurch er dem natürlichen Asphalt näher kommen soll, oder durch Vermischen mit 50 bis 60 Proc. pulverisirtem Kalkspath. Die Masse kommt in Blöcken in den Handel und läßt sich, mit Zugabe von 25 Proc. feinem Kiesel- oder Basaltstaub, zu Mosaikplatten für Pflaster, Tische ꝛc. gießen.

Der Theerasphalt kann bedeutend verbessert werden, wenn man ihm Schwefel zusetzt. A. Winkler[2]) setzt zu dem nach Abdestilliren von etwa 30 Proc.

---

[1]) Die technische Verwerthung des Steinkohlentheers (Wien, Hartleben), S. 117 ff.
[2]) Chem. Centralbl. 1858, S. 337.

aus dem Theer zurückbleibenden, bei 50° vollständig weichen Asphalt (also gleich dem englischen Asphalt, dem französischen brai liquide) nach und nach 5 Proc. Schwefel und erhitzt jedesmal so lange, bis keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff mehr erfolgt. Vermuthlich bewirkt der Schwefel in der Hitze eine Molecularcondensation unter Wasserstoffaustritt, wodurch der Rückstand schwerer schmelzbar wird. Man erhält dabei 75 Proc. vom Theer an gutem Asphalt, welcher in kochendem Wasser nicht erweicht, während man ohne Schwefel nur die Hälfte des Gewichtes des Theers an gleich gutem Asphalt erhält. Ein weiterer Vorschlag, den Theer schon vor der Destillation mit 20 Proc. Schwefel zu versetzen, wobei nur Wasser und Schwefelwasserstoff übergehen, und ein dem Theer gleiches Gewicht an gutem Asphalt erhalten werden soll, ist augenscheinlich unpraktisch, theils wegen der Kosten, theils wegen des Angriffs auf das Eisen der Blasen und der Schädlichkeit des Schwefelwasserstoffs überhaupt. Nach Winkler soll auch Terpentinöl, mit der Hälfte seines Gewichts an Schwefel versetzt, bei langsamer Destillation Schwefelwasserstoffgas und einen schwarzen asphaltartigen Rückstand geben. — Der bekannte Häusler'sche Holzcement wird ebenfalls durch Erhitzen von eingedicktem Steinkohlentheer mit Schwefel, vielleicht noch mit Zusatz von indifferenten, erdigen Bestandtheilen gewonnen.

Der Steinkohlentheerasphalt (theils der eigentliche brai liquide, theils sehr weiches Pech) wird auch zur Fabrikation von Asphaltröhren verwendet, eine von Jaloureau eingeführte Industrie, worüber Behrens[1]) ausführlichere Mittheilungen gemacht hat. Man leitet ein 2 m breites, endloses, aus Hanf angefertigtes Papier durch eine in einen Ofen eingemauerte, halbcylinderförmige, horizontale Pfanne, welche mit heißem Pech angefüllt ist[2]). Eine sich darin bewegende Walze nimmt das sich mit Pech tränkende Papier auf und führt es zu einer kleineren Walze, welche den Kern des Rohres bildet, um welche es in etwa 100 Lagen über einander gewickelt wird. Sobald die nöthige Wandstärke erreicht ist, wird, unter gleichzeitiger Bestreuung mit feinem Sande, durch eine Walzenpresse ein bedeutender Druck auf das Rohr ausgeübt und dadurch dessen Dichte und Homogenität vermehrt. Nach kurzer Abkühlung in kaltem Wasser wird der (zu diesem Behufe vor dem Gebrauche mit Schmierseife bestrichene) Walzenkern durch einen Krahn entfernt und das Rohr nochmals in Wasser abgekühlt.

Verbunden werden die Asphaltröhren durch aufgesetzte eiserne Flansche oder durch Muffen, welche aus einem kurzen Stücke weiteren Asphaltrohres gebildet sind, und auf dem Rohre durch ein Gemisch von Pech und Schwefel befestigt werden; oder auch durch zehn- bis zwölfmalige Umwickelung mit in geschmolzenes Pech getauchte Leinwandstreifen. So werden auch die nöthigen Kniestücke und Krümmungen, oft erst bei der Verlegung der Röhren, ausgeführt.

Je nach der Natur des angewandten Pechs haben die Röhren verschiedene Eigenschaften, was man für ihre Verwendung berücksichtigen muß. Bei sehr weichem, ölhaltigem Pech widerstehen die Röhren sehr gut dem Durchdringen

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 377. [2]) Daß hier nicht eigentliches Pech gemeint sein kann, sondern nur „brai liquide" oder sehr weiches Pech, geht daraus hervor, daß bei der Temperatur, bei welcher auch nur gewöhnliches „weiches Pech" hinreichend flüssig ist, das Papier schon verändert werden würde.

von Wasser, sind also namentlich vorzüglich für Leitungen in sumpfigem Erdboden; die aus härterem Pech leisten größeren Widerstand gegen Formänderung durch höhere Temperatur. Selbstverständlich können Asphaltröhren nur zur Leitung von kalten Flüssigkeiten oder Gasen verwendet werden; aber unter dieser Beschränkung sind sie meist mit großem Vortheil zu verwenden, sowohl wegen ihrer relativen Wohlfeilheit, als in Folge ihrer speciellen Eigenschaften. Sie widerstehen einem Druck von 33 Atmosphären von innen nach außen (?); sie sind elastisch genug, um bei etwaigen Bodensenkungen an den Verbindungen nicht zu brechen, bieten Schutz gegen Frost durch ihre schlechte Wärmeleitung, werden durch verdünnte Säuren und Alkalien nicht angegriffen und können in jedem beliebigen Boden gelegt werden. Ihre Hauptanwendung ist die zu Wasser-, Säuren-, Gebläseleitungen, Wetterlutten, zur Aufnahme von unterirdischen Telegraphenleitungen, als Sprachröhren. Auch für Gasleitungen werden sie verwendet.

Solche Asphaltröhren, und aus ihnen durch längsweises Durchschneiden erhaltene Rinnen von halbkreisförmigem Querschnitt bewähren sich sehr gut zur Ableitung von sauren Flüssigkeiten in chemischen Laboratorien und Fabriken, so lange man sie keiner Erwärmung aussetzt.

Eine andere Art Röhren wird aus jedenfalls etwas härterem Pech, durch Mischen mit Kies und Gießen in Formen gemacht, wobei man ein dünnes Blechrohr als Kern benutzt; die Oberfläche wird mit Kies überzogen, welcher in die noch warme Masse eingedrückt oder eingewalzt wird. Diese von Chameroy fabricirten Röhren werden in Paris vielfach als Wasserleitungsröhren angewendet.

Bei sämmtlichen Asphaltröhren darf man nie aus den Augen lassen, daß sie durch den Einfluß der Wärme bedeutende Formänderungen erleiden.

Nach Behrens (a. a. O.) bereitet man auch Asphaltpapier als Surrogat des Wachspapiers. Man läßt gewöhnliches Packpapier von einer Rolle über einen erwärmten Tambour gleiten, auf welchem eine Abstreichvorrichtung angebracht ist. Vor diese fließt geschmolzenes Pech, welches daselbst eine Höhe von 4 cm einnimmt. Das mit einer dünnen Lage Pech überzogene Papier läuft dann noch über einige Walzen und wickelt sich auf eine letzte Rolle auf. Man macht auf ähnliche Weise auch das sogenannte Doublepapier, bei welchem eine Schicht Pech zwischen zwei Flächen Papier liegt; dieses wird zum Bekleben feuchter Wände vielfach benutzt.

Eine der wichtigsten Verwendungen einer Art von Asphaltpapier ist die zu Dachpappe oder Dachfilz. Wir haben diese Industrie schon erwähnt, als wir die Anwendungen von Theer ohne Destillation besprachen (S. 145); aber wir haben dort schon bemerkt, daß es am rationellsten ist, dem Theer erst seine werthvollsten Bestandtheile, Benzol, Carbolsäure, Naphtalin und Anthracen, zu entziehen und aus dem rückständigen Destillate, das heißt, dem größten Theile des Schweröls, und dem Pech eine Mischung von gerade richtiger Beschaffenheit für den vorliegenden Zweck darzustellen. Wir haben in der That solche Mischungen schon als „Firnisse“ und „präparirter Theer“ beschrieben; auch „Asphalt“ ist eine solche, und scharfe Unterschiede lassen sich hier nicht machen.

Vermuthlich wird jetzt der größte Theil der Dachpappe in Deutschland und Nordamerika aus dem S. 245 beschriebenen „präparirten Theer“ gemacht. In

Nordamerika, wo das Pech noch nicht zur Briquettesfabrikation verwerthet werden kann (S. 13), wird es meist in der eben beschriebenen Weise zur Fabrikation von Dachpappe verwendet. Letztere wird erstens für sich, mit dem gewöhnlichen Ueberzuge von Theer und Sand, und zweitens zu „Kiesdächern“ angewendet. Man macht letztere, indem man auf ein gewöhnliches Dachpappendach eine Schicht heißes, mittelhartes Pech aufbringt und dieses mit einer Schicht Kies bedeckt. Dies ähnelt der Art, wie Häusler's Holzcement angewendet wird; aber letzterer wird im geschmolzenen Zustande auf gewöhnliches grobes und starkes Papier aufgetragen, und drei Lagen des letzteren, mit abwechselnden Schichten von Holzcement, werden von einer Schicht Kies gefolgt.

Zuweilen wird behauptet, daß die mit „Asphalt“ oder „präparirtem Theer“ gemachte Dachpappe fettiger und weniger dauerhaft, als die mit rohem Theer gemachte sei; aber dies kommt vermuthlich nur daher, daß nicht „präparirter Theer“ von richtiger Qualität angewendet wurde.

Die Destillation des Pechs.

Schon lange, ehe die technische Bedeutung des Anthracens erkannt worden war, sind viele Versuche gemacht worden, um die Destillation des Theers nicht mit dem Pech zu beendigen, sondern auch aus diesem noch weitere Producte zu gewinnen. Hierzu veranlaßte der Umstand, daß die Verwendungen des Pechs mit Ausnahme derjenigen für die Briquettesfabrikation nur sehr wenig von der großen producirten Menge desselben consumiren, und daß eine so einseitige Abzugsquelle, wie die Briquettesindustrie, leicht zu Stockungen des Absatzes führt. Es lag also nahe, die Destillation so weit zu treiben, bis alles irgend Flüchtige abgeschieden ist und schließlich nur noch Koks zurückbleibt, für welchen ja immer Absatz gefunden werden kann. Der Antrieb hierzu wurde noch viel größer, als mit der Entdeckung des künstlichen Alizarins das Anthracen weitaus der werthvollste Bestandtheil des Steinkohlentheers wurde. Man glaubte, daß im Pech noch viel Anthracen stecke, und durfte hoffen, es noch mit Vortheil daraus zu gewinnen.

Das Nächstliegende, nämlich die Destillation in der Theerblase, gleich bis zu Koks zu führen, ist durchaus unthunlich. Gußeisen, dessen Nachtheile für Theerblasen ohnehin S. 176 angeführt worden sind, kann im Allgemeinen nicht für Theerdestillation angewendet werden, und Schmiedeeisen würde sehr bald durchbrennen; auch wäre das Aushauen des Koks aus den Theerblasen eine gar zu kostspielige Arbeit, abgesehen von der enormen Abnutzung des Eisens der Blasen. Ein Vorschlag von Puls[1]), dem Theer erdige Substanzen beizumengen, damit der glühend in der Retorte zurückbleibende Rückstand nicht an diese anbacke, sondern sich leichter herausziehen lasse (wobei, um alles Andere zu übergehen, der Koks verloren gehen würde), verdient keine ernstliche Besprechung.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 1910, vom 23. August 1858.

Man muß daher jedenfalls so verfahren, daß man den Theer in Blasen von gewöhnlicher Form bis zu Pech destillirt, und dieses dann in besonderen Gefäßen weiter destillirt, sei es, daß es in erstarrtem Zustande chargirt, oder daß es gleich flüssig aus der Theerblase in den Pechofen eingelassen wird. Die Destillation des Pechs findet statt in gemauerten Muffeln, oder in Gasretorten aus Chamottemasse, oder in Eisengefäßen von verschiedener Form.

Die gemauerten Verkokungsöfen, welche früher öfters angewendet wurden, sollen hier nur kurz beschrieben und nicht erst abgebildet werden[1]), da sie sich in der Praxis nicht bewährt haben. Es sind Muffeln von etwa 4,5 m Länge, 1,8 m Breite und 1,8 m Höhe bis zum Gewölbscheitel, mit Feuerung nur unter der Sohle, vermittelst zickzackförmig hin- und herlaufender Canäle. Die Sohle ist nach unten gewölbt, damit das geschmolzene Pech nicht so leicht ausläuft. An jeder Stirnseite, etwa in der Mitte der Höhe, befindet sich die Arbeitsöffnung, welche beim Betriebe fest verschlossen wird. Die Dämpfe werden durch ein in das Ofengewölbe eingesetztes Gußeisenrohr von 27 m Länge abgeführt und durch bloße Luftkühlung verdichtet. Meist sind zwei Oefen an einander gebaut. Jeder Ofen wird mit zwei Tonnen Pech beschickt, die Seitenthüren dann mit Eisenplatten verschlossen, und wie Gasretortendeckel verkittet und verschraubt. Schon vorher war das Feuer angezündet worden; daher erscheinen bald flüchtige Producte, welche sich in dem Kühlrohr verdichten und in einem Behälter ansammeln. Das zuerst kommende Oel ist ähnlich den letzten Destillaten aus der Theerblase; die darauf folgenden Portionen aber sind mehr schleimig, sehr dunkel und brenzlich. Nach etwa 12 Stunden, wenn die Destillation fast zu Ende ist, erscheinen große Mengen von schweren, gelben Dämpfen, welche sich theilweise zu einer sehr dicken, klebrigen Masse condensiren; zuweilen geben sie eine rothgelbe, pulverige Substanz, welche, der Luft ausgesetzt, bald weich und klebrig wird und namentlich viel Chrysen und Pyren (jedenfalls noch andere Kohlenwasserstoffe) enthält. Wenn nichts mehr destillirt, öffnet man mit Vorsicht die beiden Endthüren, worauf die im Inneren der Muffel noch befindlichen Dämpfe Feuer fangen und die am Gewölbe und den Seiten des Ofens angesetzte Kohle verbrennt. Der durch die Thüren jetzt hervordringende dicke Rauch wird durch einen Gasfang abgefangt und in den Schornstein geführt. Der kalte Luftstrom bewirkt, daß die auf der Ofensohle befindliche Kohlenschicht in Stücke zersplittert, was von dem Arbeiter noch durch Eisenhaken unterstützt wird; der Koks wird noch glühend aus dem Ofen gezogen und erlischt wegen seiner großen Dichtheit bald, ohne daß durch Verbrennung große Verluste entständen; übrigens löscht man ihn besser gleich mit Wasser ab. Er ist voll von kleinen blasigen Höhlungen, die in Folge des Entweichens der Gase aus der teigigen Masse entstehen. Die durch das Verbrennen des angesetzten Rußes entstehende Hitze erhält den Ofen glühend und bewirkt, daß man für die nächste Operation nur sehr wenig Brennmaterial braucht. Aus 100 Thln. Pech erhält man 25 Thle. Oel, welches dem Kreosotöl

[1]) Ausführliche Beschreibungen mit Abbildungen finden sich in Ronalds' u. Richardson's Chemical Technology, I, 541, und in meiner „Destillation des Steinkohlentheers“, Braunschweig 1867, S. 61 ff.

zugemischt, oder besonders als Schmieröl (geringer Qualität) verkauft wurde, neben 50 Thln. Koks; 25 Thle. gehen verloren. — Diese Angaben dürften etwas zu günstig lauten; es geht in den gemauerten Oefen durch Undichtheit stets viel Pech verloren, und man erhält auch sonst mehr Gas und weniger Oel, als in Eisenretorten.

Von neueren Angaben über diesen Gegenstand, welche seit der Erfindung des Alizarins datiren, will ich zunächst einen Bericht anführen, welchen Behrens[1]) über von ihm in großem Maßstabe ausgeführte Versuche macht. Er benutzte eine gußeiserne Retorte in Form eines liegenden Kastens, 4 m lang, 1,10 m weit und 1,10 m hoch, bestehend aus einer Anzahl (16) von durch Flanschen und Schrauben zusammengefügten Platten, mit Verbindung durch Rostkitt. Die vordere und hintere Oeffnung waren durch eiserne, oben mit einer auf Schienen laufenden Welle versehene, und mit Kalkbrei verkittete Thüren verschlossen. Oben auf der Retorte war ein Mannloch zum Füllen mit festem und ein Hahn zum Einlassen von flüssigem Pech vorhanden, ferner ein Sicherheitsventil und ein Helmrohr. Letzteres führte durch ein 0,15 m weites Rohr zu einem verschlossenen Eisenkasten, unten mit S-förmigem Ausflußrohr und oben mit einem Rohre versehen, welches die noch nicht verdichteten Wasserdämpfe und andere flüchtigere Producte in eine Kühlschlange führte. Die Retorte ruhte auf einem flachen oben geebneten Gewölbe, unter welchem die Flamme des vorn angebrachten Feuerraumes strich; hinten theilte sich diese in zwei Theile, kam in einem unteren Canale auf beiden Seiten des Ofens zum Vorderende der Retorte zurück und entwich durch ähnliche obere Seitencanäle nach hinten und in den Schornstein.

Anfangs kommt noch etwas Wasser, namentlich bei feuchtem Pech, und man muß dann behutsam feuern, um ein Uebersteigen zu vermeiden. Sobald aber das Pech ins Kochen geräth, verdichten sich Oele, und die Destillation geht selbst bei mäßigem Feuer so geschwind, daß man in 3 bis 4 Stunden eine Beschickung von drei Tonnen Pech abtreiben kann, welche 700 bis 800 kg Oel ergiebt. Die Oele werden gleich in zwei Theile getheilt, nämlich die zuerst kommenden als anthracenhaltig, und die später kommenden, sehr fetten, als Schmieröl resp. Schmiere. Ganz von Anfang an kommen Wasserdampf, Gase [namentlich Ammoniak[2]) und Wasserstoff], Benzol und flüchtige, naphtalinhaltige Oele von 0,97 specif. Gew. Sobald zwei Drittel des Oeles überdestillirt sind, tritt die Koksbildung ein; die Masse schwillt auf und bei starker Füllung der Retorte muß jetzt das Feuer vorsichtig geschürt werden. Wenn die Oelproduction sich ihrem Ende nähert, nehmen auch die leicht siedenden Kohlenwasserstoffe ab, während die Bildung von Wasserdampf und Gasen noch steigt. Endlich bekommt man ein sublimirtes, rothgelbes, harziges Product, welches nach und nach wieder verschwindet, und zuletzt hört die Gasentwickelung ganz auf.

Die Retorte wird jetzt behutsam geöffnet und das daraus entweichende Gas angezündet; sonst findet bei Zutritt von Luft eine Explosion statt. Es werden gewonnen:

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 371. [2]) Auch Watson Smith hat die Entwickelung von Ammoniak beim Verkoken des Pechs bemerkt.

Anthracenhaltige Oele	27 bis 30 Proc.
Chrysen- und pyrenhaltige Oele	
Sublimirtes rothgelbes Harz	
Koks	48 „ 52 „
Gase, Wasserdampf und 0,2 Proc. leichtes Oel	25 „ 28 „

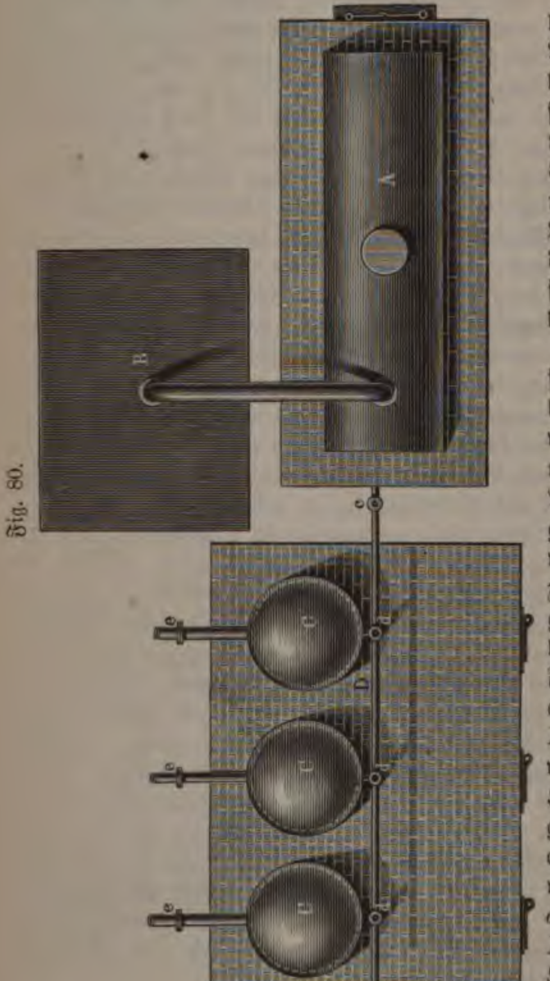


Fig. 80.

Das rohe Anthracenöl lieferte beim Behandeln mit Alkalien 3 Proc. eines darin löslichen und durch Schwefelsäure abscheidbaren Oeles, welches bei der Destillation 8 Proc. Wasser, dann allmälig immer dickflüssigere Oele und über 360° eine durchsichtige, weinfarbene, feste Masse ergiebt; zurück bleibt ein wenig Kohle.

Der im Folgenden beschriebene und in den Fig. 80 bis 82 abgebildete Apparat von Fenner und Versmann für Verkokung des Pechs ist in England in großem Betriebe thätig gewesen. Der Theer wird zunächst in irgend einer der gewöhnlichen Blasen destillirt; die hier angegebene Form, Fig. 80 *A*, ist die eines liegenden Cylinders. *B* ist die Condensationsvorrichtung für Leichtöl und Kreosotöl. Wenn man, wie gewöhnlich, bis zum weichen Pech gekommen ist, wird dieses durch den Hahn *c* sofort in das Hauptrohr *D* und durch einen der Hähne *dd* in irgend eine der gußeisernen Pechretorten *CC* abgelassen; *ee* sind die Dampfabzugsröhren der letzteren. Fig. 81 und 82 geben eine nähere Veranschaulichung der Pechretorten und der dazu gehörigen Verdichtungsvorrichtungen. Wenn die Retorten so eingemauert sind, wie hier angegeben, sollen sie fünf bis sechs Jahre dauern, wobei sie alle drei Tage je eine Charge von $1^1/_2$ bis 2 Tonnen Pech abdestilliren. Die Destillation selbst dauert

einen Tag, das Abkühlen, Leeren und Füllen zwei Tage. Für 10 Tonnen Pech pro Tag braucht man daher drei Batterien von je sechs Retorten, jede 1,2 m im Durchmesser und 1,4 m tief (im Lichten). *a* ist die gußeiserne Retorte, *b* der Feuerraum, *cc* die Feuerzüge, *d* Pecheinflußrohr mit dem Hahn d^1; *e* Dampfableitungsrohr, $e^1 e^2 e^3$ Zweigröhren zum Abflusse des Condensirten in den Be-

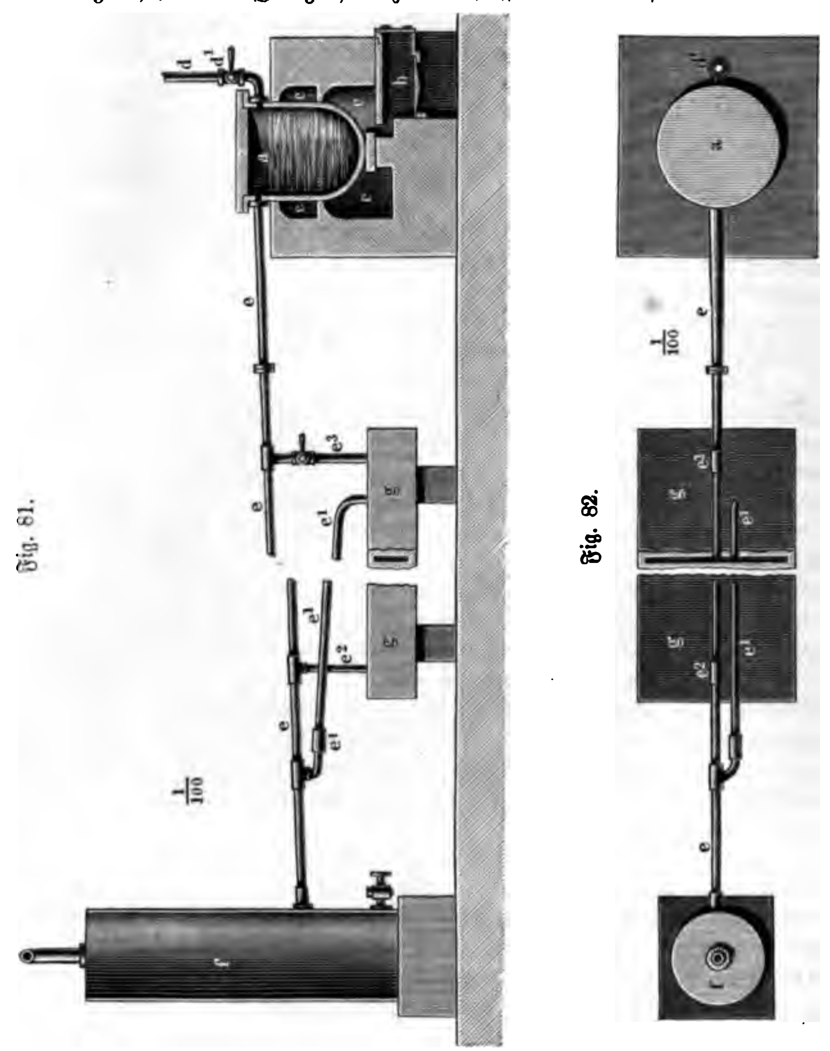


Fig. 81.

Fig. 82.

hälter *g*; *f* Condensationskammer. Die Condensation findet ausschließlich durch Luftkühlung statt, zum Theil im Rohre *e*, zum Theil in der Kammer *f*. Die Dampfentwickelung wird sehr befördert, wenn man in der Retorte *a* durch einen an der Kammer *f* angebrachten Exhaustor ein theilweises Vacuum hervorbringt; dagegen nutzt das Durchblasen von heißer Luft oder Dampf durch das Pech nichts

(vgl. S. 213). Gegen Ende der Destillation öffnet man successive die Zweigröhren $c^1 c^2 c^3$, um den sich condensirenden Körpern eine so schnelle und leichte Passage als möglich in den Behälter g zu eröffnen. Ohne dieses könnte sich das Rohr c leicht verstopfen.

Nach Fenner und Versmann soll das zwischen 315 bis 370° Uebergehende sehr viel Anthracen, aber wenig Naphtalin oder Chrysen enthalten; vorher, zwischen 260 und 315°, kommt meist Naphtalin, nachher, über 370° hinaus, weniger flüchtige Körper als Anthracen. Nach Versmann ist vermuthlich das Anthracen in dem Pech nicht präexistirend, sondern wird erst in der hohen Temperatur der Retorte gebildet. Die Destillate geben beim Stehen einen Absatz, aus welchem durch die im nächsten Capitel zu beschreibenden Operationen Rohanthracen gewonnen wird. Das übrig bleibende Oel ist ein gutes Schmieröl.

Man kann die Retorten, wie sie hier beschrieben sind, auch zur Destillation von angekauftem Pech verwenden. Dieses wird dann in kleine Stücke zerbrochen und mit Oelen von einer früheren Destillation, oder mit trockener, absorbirender, kohliger Substanz gemengt. Dies geschieht, um zu vermeiden, daß die vorhandene Feuchtigkeit ein Aufschäumen und in Folge davon eine Verstopfung der Abzugsröhren bewirkt.

Man soll auf diesem Wege, nach den Patentträgern, aus gewöhnlichem Pech im Durchschnitt 2 Proc. Rohanthracen von 30 bis 60 Proc. erhalten. Da nun gewöhnlicher Theer etwa 0,5 Proc. Rohanthracen und 67 Proc. Pech liefert, welche letzteren bei der Destillation noch einmal $2 \times 0{,}67 = 1{,}33$ Proc. Anthracen geben, so erhielt man im Ganzen 1,85 Proc. Anthracen, also fast das Vierfache der sonst gewonnenen Menge. Leider ist jedoch das „Pech-Anthracen“ so sehr mit Chrysen etc. verunreinigt, daß die Alizarinfabrikanten es nicht gut reinigen können und es meist um keinen Preis verwenden wollen; aus diesem Grunde sind mehrere Processe entstanden. Wenn man daher gezwungen ist, das Pech zu destilliren, wie es hin und wieder durch locale Absatzschwierigkeiten geboten ist, so bleibt kaum etwas Anderes übrig, als sich mit der Verwendung der Destillate als Schmiere zu begnügen, wenigstens bis bessere Reinigungsmethoden des Pechanthracens gefunden sein werden. Die Fabrikation von Pechanthracen scheint gar nicht mehr betrieben zu werden, und ist dies um so natürlicher, als bisher das in England allein gewonnene Anthracen für alle Alizarinfabrikanten der Welt mehr als ausreicht.

Uebrigens hat man sich jedenfalls sehr großen Illusionen über den Gehalt des Pechs an Anthracen hingegeben. Watson Smith[1]) konnte z. B. aus gewöhnlichem Hartpech durch Destillation, Mischen des Destillats mit Mutterölen und nochmalige Destillation nur 0,556 Proc. vom Pech, oder 0,33 Proc. des Theers an Rohanthracen (von unbestimmtem Gehalte) erhalten.

Der oben (S. 210) angeführte Vorschlag von E. Kopp könnte auch auf dieses Capitel bezogen werden.

Man behauptet zuweilen, daß seit der Einführung des Dampfes im letzten Stadium der Theerdestillation gar kein Anthracen mehr im Pech bleibe; aber dies scheint mir doch unwahrscheinlich, und ist jedenfalls unbewiesen.

---

[1]) Priv.-Mitth.

Die bei der Pechdestillation gewonnenen **Koks** sind bei richtiger Behandlung, aber nur bei solcher, sehr gut. Näheres hierüber hat **Behrens** (a. a. O.) angegeben. Die Beschaffenheit der Koks hängt von der Temperatur ab, bis zu welcher man geheizt hat, und von der Dauer, während welcher diese unterhalten worden ist. Sind beide ungenügend, so erhält man eine matte, schwärzliche, durch wenige Spalten getrennte, compacte Masse. Beim Oeffnen der Retorte entzündet sich dieser Koks und brennt mit leuchtender Flamme, welche durch die Spalten der Masse hervortritt. Auch wenn man durch solches Ausbrennen eine etwas vollständigere Verkokung erzielt und die Spalten vermittelst eines Brecheisens noch vermehrt, fällt doch die Qualität des Products sehr gering aus. Der Pechkoks hat nämlich im höchsten Grade die Eigenschaft, wenn er nicht von vornherein sehr hart gebrannt ist, im Feuer fast zu Pulver zu zerfallen. Daher besitzt ein auf obige Weise nachträglich ausgebrannter Koks äußerst wenig Cohäsion; außerdem haftet er sehr stark an den Wänden der Retorte, so daß schon beim Losbrechen und Herausziehen sehr viel Staub erzeugt wird. Der nicht ausgeglühte Koks muß nach dem ersten Löschen von Zeit zu Zeit bis zur fast völligen Abkühlung mit Wasser begossen werden, da er sehr leicht wieder in Gluth geräth und mit Flamme brennt. Um **harte** Koks zu bereiten, muß man nach dem Verschwinden der am Ende der Destillation entweichenden rothen Dämpfe die Temperatur im Inneren der Retorte bis zur hellen Rothgluth steigern und diese mindestens acht Stunden unterhalten. Eine vollständige Operation währt dann etwa 24 Stunden. Hart gebrannter Koks haftet nur sehr schwach an den Wänden der Retorte, besitzt eine große Cohäsion und tritt in zersplitterten, prismatisch stängeligen Stücken auf, die fast ohne Hülfe des Brecheisens aus der Retorte gezogen werden können. Auch geräth er nach dem ersten Löschen nicht wieder ins Glühen. Er ist hellgrau, sehr dicht und zerfällt nicht im Feuer. **Behrens** stellte mit solchem Koks in englischen Eisenwerken verschiedene Versuche mit folgenden Resultaten an. Die Versuche, ihn statt Holzkohlen in Kupolöfen zum Schmelzen von Gußeisen oder zum Affiniren des Schmiedeeisens auf Herden anzuwenden, fielen ungünstig aus; im letzteren Falle ließ sich die Schlacke schlecht vom Eisen trennen. Dagegen taugt hartes Pech sehr gut zum Feinen des Roheisens nach englischer Methode, wozu sonst Gaskoks verwendet werden, und gab das gefeinte Eisen nachher im Puddelofen sehr schönes Stabeisen. Auch zu Schmelzprocessen in Tiegeln ist der Koks sehr brauchbar.

Nach **Staveley**[1]) enthält Pechkoks nur 0,11 bis 0,12 Proc. Schwefel und 2,43 bis 2,50 Proc. Asche; er zerfällt nicht, selbst bei monatelangem Aussetzen im Freien, da kein Schwefeleisen darin ist, und übertrifft an Härte, Dichtigkeit, Heizkraft und Tragfähigkeit selbst den besten Durham-Koks.

Eine Hauptschwierigkeit für die Destillation des Steinkohlentheerpechs, welche es verhindert, daß diese Operation in weitem Umfange ausgeführt wird, ist die Schwierigkeit, ein passendes Retortenmaterial zu finden. Gemauerte Muffelöfen sind zu undicht; thönerne Retorten erheischen im Verhältniß zu der darin verarbeiteten Menge Pech zu viel Brennmaterial; Gußeisen wird durch die Hitze und

[1]) Chemical News 43, 228.

das Pech selbst rasch zerstört. Allerdings behaupten Fenner und Versmann von ihrer oben abgebildeten Construction das Gegentheil.

Nach einem neuerdings in Deutschland genommenen Patente von Cyrus M. Warren (Nr. 12933, 16. Juli 1880) soll man den Theer in gewöhnlicher Weise auf hartes Pech destilliren; wenn man bis zu diesem Punkte gekommen ist, soll man dem heißen Pech in der Blase Petroleumrückstände zusetzen und nochmals so viel Oel abdestilliren, als das Gewicht der zugesetzten Petroleumrückstände beträgt. Aus dem hierbei resultirenden Oele scheidet sich Anthracen aus, welches Paraffin beigemengt hält und davon durch warmes Pressen befreit wird. (Es ist sehr zu bezweifeln, daß dieses Verfahren erheblich viel und brauchbares Anthracen geben wird, da die Alizarinfabrikanten nichts mehr als Paraffin fürchten.)

Rationeller erscheint das englische Patent von Wischin (Nr. 1980, 1880), wonach man im letzten Stadium der Destillation des Theers geringwerthige schwere Theeröle selbst, am besten erhitzt, allmälig einführt, um durch deren Dämpfe das Anthracen mit fortzuführen, ohne der Qualität des Pechs zu schaden.

Ein Versuch, den Behrens (a. a. O.) anstellte, das Pech zur Gasfabrikation zu verwenden, indem er es geschmolzen durch ein hellrothglühendes eisernes Rohr laufen ließ, ergab durchschnittlich aus 1 kg Pech 250 Liter Gas, dessen Leuchtkraft aber fast gleich Null war. Es ist schwefelhaltig und besteht hauptsächlich aus Wasserstoff, hat daher wenig Werth für Leuchtgasfabrikation.

Balfour und Lane (E. P. Nr. 12721, 1886) setzen zu der Kohle bei der Gasfabrikation 5 bis 10 Proc. Pech, um ein benzolreicheres Gas und dichteren, schwefelarmen Koks zu bekommen. Die Verbesserung des Gases scheint nach Obigem sehr zweifelhaft.

Wenn man das Pech in keiner anderen Weise verwerthen kann, läßt sich dasselbe zu Ruß verbrennen. Die dazu bestimmten Oefen und Condensationskammern gleichen ganz den S. 147 f. für Verbrennung von Theer zu demselben Zwecke beschriebenen. Nur muß man, da das Pech fest ist, dasselbe von Zeit zu Zeit in Stücken auf die glühende Eisenplatte werfen, wo es verbrennen soll. Es ließe sich auch wohl über derselben ein Gefäß anbringen, in welchem das Pech durch den darunter vor sich gehenden Verbrennungsproceß flüssig erhalten und durch ein Ventil am Boden continuirlich auslaufen gelassen wird. Nach Thenius (S. 147) bekommt man aus 500 kg Pech 200 kg verschiedene Rußsorten (was etwas hoch gegriffen scheint) und 200 kg koksartige Rückstände, welche mit Hammer und Stemmeisen herausgeschlagen werden müssen und als Feuerungsmaterial dienen. Zusammen mit dem Pech kann man auch trockene, natronhaltige Rückstände von den Reinigungsoperationen der verschiedenen Rohöle verbrennen, wenn solche abfallen; meist ist dies nicht der Fall, da man die Alkalien in wässeriger Lösung anwendet.

Untersuchung des Pechs.

Man untersucht dieses gewöhnlich auf seinen Erweichungs- oder Schmelzpunkt:

Weiches Pech (brai gras) erweicht bei 40°, schmilzt bei 60°.
Mittelhartes Pech erweicht bei 60°, schmilzt bei 100°.
Hartes Pech erweicht bei 100°, schmilzt bei 150 bis 200°.

Eine praktische Probe ist die, daß man das Pech zwischen den Zähnen knetet. Geht das leicht an, so ist es weich, geht es schon schwerer, so ist es mittelhart, und zerfällt es dabei zu knirschendem Pulver, so ist es hart. Das weichere Pech ist glänzender und schwärzer als das ganz harte, welches schon mehr ins Graue spielt und matter ist. Zuweilen ist letzteres auch schon etwas porös; wenn dies zu weit geht, so ist schon ein Uebergang zu Koks da, und das Pech kaum mehr zu Briquettes zu verwenden. Das specifische Gewicht von hartem Pech ist etwa 1,3.

Eine Probe, um sich davon zu überzeugen, ob das Pech für die Briquettesfabrikation recht ist, besteht darin, daß man ein Stück von etwa 100 mm Länge und 12 mm Dicke zwei Minuten lang in Wasser von 60° hält; beim Herausnehmen sollte es sich biegen lassen, ohne zu brechen. Zuweilen wird auch verlangt, daß es sich schon bei 55° leicht spiralig drehen lassen solle.

Von Herrn J. G. Holmes (Chemiker der Fabrik von Burt, Boulton & Haywood) habe ich folgende Notizen über die Untersuchung von Pech erhalten. Man nimmt mehrere Stücke Pech von verschiedenen Stellen des Musters und schneidet sie in Stücke von circa 13 mm Würfel, die man dann auf Drähte steckt, welche man vorher erhitzt und in das Pech hineindrückt. Die Stücke werden dann in ein 500 ccm Wasser enthaltendes Gefäß eingesenkt und die Temperatur ganz allmälig erhöht, so daß sie alle Minuten um 5° steigt. Das Thermometer wird so eingeführt, daß sich sein Gefäß 4 oder 5 cm vom Boden des Gefäßes befindet; die Würfel sollen in einer Ebene mit dem Thermometergefäß schweben. Sowie die Temperatur steigt, nimmt man von Zeit zu Zeit die Würfel heraus und quetscht sie mit den Fingern zusammen. Man notirt die Temperaturen, bei denen sich folgende Erscheinungen zeigen:

1) Erweichung,
2) starke Erweichung,
3) Schmelzung.

Als Nr. 1 (Erweichungspunkt) sieht man es an, wenn sich das Pech mit Leichtigkeit mehrmals spiralig herumdrehen läßt; 2) starke Erweichung wird angenommen, wenn es schon einem leichten Fingerdruck nachgiebt; 3) Schmelzung, wenn das Pech von dem Draht herabtropft.

Genauere Resultate erhält man auf folgendem Wege, welcher in französischen Fabriken üblich sein soll. Der Blechcylinder, Fig. 83 (a. f. S.), enthält eine wagerechte Zwischenwand, in welcher fünf unten geschlossene Röhren eingelöthet

sind. Das Mittelrohr dient zur Einführung eines Thermometers, die vier anderen zur Aufnahme von gemahlenem und gesiebtem Pech. Durch das Sieben muß man sowohl die groben Theile als auch den Staub entfernen. Das Pechpulver wird durch eine gestielte eiserne Scheibe von bestimmtem Gewicht belastet, wobei die Durchbohrungen des oberen Deckels als Führungen für die Stiele und das Thermometer dienen. Der Cylinder wird nun mit Wasser bis etwas über die Röhren gefüllt und über einer Lampe erhitzt, bis die Scheiben in das geschmolzene Pech einsinken, welche Temperatur als Schmelzpunkt notirt wird.

Fig. 83.



Zuweilen will man die flüchtigen (bituminösen) Bestandtheile des Pechs bestimmen. Man verfährt dann am besten wie bei der Untersuchung von Kohlen auf Koksrückstand. Man erhitzt 1 g fein gepulvertes Pech in einem etwa 30 mm hohen Platintiegel mit aufgelegtem Deckel mittelst eines guten Bunsenbrenners, anfangs gelinde, so lange noch Dämpfe und Flammen zwischen Tiegel und Deckel entweichen, und darauf so stark als möglich, im Ganzen etwa 20 Minuten. Das Gewicht des im Exsiccator erkalteten Tiegels ergiebt den Koksrückstand, welcher etwa 25 bis 50 Proc. des Pechs ausmachen wird.

Um den Kohlenstoff (Koksstaub) im Pech zu bestimmen, extrahirt man dasselbe hinter einander mit warmem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol und wiederholt wohl diese Operationen noch einmal. Man kann sich hierzu vortheilhaft des bekannten Soxhlet'schen Extractionsapparates bedienen, wobei man das gepulverte Pech in denselben in einer cylindrischen Düte aus Filtrirpapier einführt, in welcher man nachher den Koksrückstand gleich wägen kann.

Das feine Pech- oder Kohlenstoffpulver geht hierbei allerdings sehr leicht durch das Filter, und ist es daher manchmal vorzuziehen, einfach in einem Kolben mit Rückflußkühler auszukochen und durch ein Filter zu decantiren (vergl. Nachträge: Analyse von Koksofentheer).

Siebentes Capitel.

Das Anthracenöl.

Das Anthracenöl (green grease, anthracene oil) besteht aus den höchst siedenden Theilen des Steinkohlentheers, von dem Punkte an, wo die Oele wieder anfangen, beim Erkalten feste Substanz (eben Anthracen neben Phenanthren ꝛc.) auszuscheiden, d. i. etwa, wenn das Thermometer im Dampfe 270° zeigt, bis zum Ende der Destillation. Es enthält im Wesentlichen folgende Körper: Naphtalin, Methylnaphtalin, Anthracen, Phenanthren, Acenaphten, Diphenyl, Methylanthracen, Pyren, Chrysen, Reten, Fluoren, Fluoranthen, Chrysogen, Benzerythren, Carbazol, Acridin; neben diesen, sämmtlich (außer Methylnaphtalin) festen und zum Theil sogar sehr hoch schmelzenden Substanzen aber noch ein Gemisch von flüssigen, hochsiedenden Oelen, über welche wir bis jetzt so gut wie gar nichts wissen. Auch sauerstoffhaltige Körper, d. i. hochsiedende Phenole, sind vorhanden; α- und β-Naphtol sind sicher nachgewiesen. Das Ganze bildet eine Masse von etwas dünnerer Consistenz als Butter, mit eingemengten größeren Krystallkörnern und Schuppen von grünlichgelber Farbe.

Die Verarbeitung des Anthracenöls besteht im Wesentlichen darin, daß man die festen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen durch Abkühlen und Pressen trennt. Die flüssigen Theile gehen zu dem Schweröle zurück, dessen letzte Fraction das Anthracenöl gebildet hat, oder werden als Schmieröl benutzt oder noch einmal destillirt; die festen Producte, das Rohanthracen, werden entweder in diesem Zustande in den Handel gebracht oder erst noch weiter gereinigt, indem man das Rohproduct mit Lösungsmitteln behandelt.

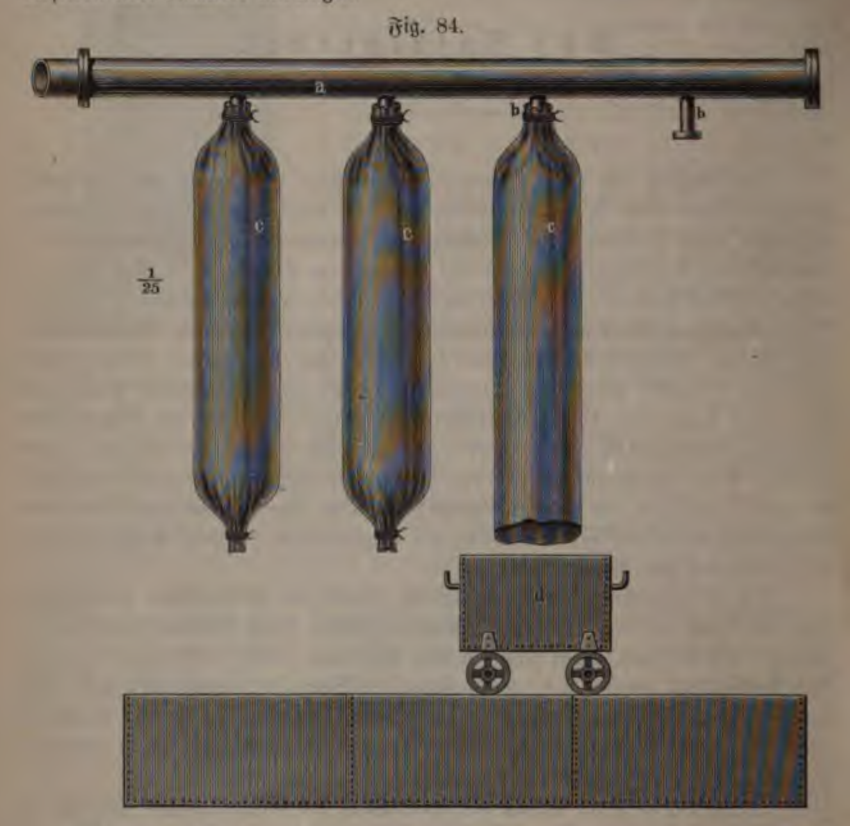
So einfach auch der Proceß der Darstellung des Rohanthracens aussieht, so kommt es doch sehr darauf an, wie er ausgeführt wird, und können danach erhebliche Verschiedenheiten im Ausbringen an Anthracen entstehen, was bei dem hohen Preise dieses Körpers die Rentabilität der Theerdestillation außerordentlich stark beeinflußt.

Zunächst müssen die Anthracenöle, welche in England zuweilen noch in zwei verschiedene Fractionen getrennt werden, aber anscheinend ohne großen Nutzen, einige Zeit lang stehen gelassen werden, damit sie abkühlen und die festen Substanzen gehörig herauskrystallisiren können. Selbst im Sommer genügen hierzu drei bis fünf Tage; manche gehen bis 14 Tage. Immerhin bleibt eine erhebliche Menge Anthracen in den flüssigen Oelen aufgelöst, weshalb man diese oft noch

einmal destillirt, um noch mehr davon zu gewinnen; durch künstliche Abkühlung mit Kälteerzeugungsmaschinen kann man den Krystallisationsproceß mit Vortheil beschleunigen und vervollständigen; doch darf man nicht übersehen, daß dadurch auch die Mutteröle sehr zähflüssig werden, und daß sich also künstliche Abkühlung jedenfalls nur für die warme Jahreszeit eignen würde.

Am besten benutzt man für diesen Proceß eiserne flache Pfannen (Kühlschiffe) von nicht über 50 cm Tiefe; man kann, wenn man Raummangel hat, mehrere derselben über einander anbringen.

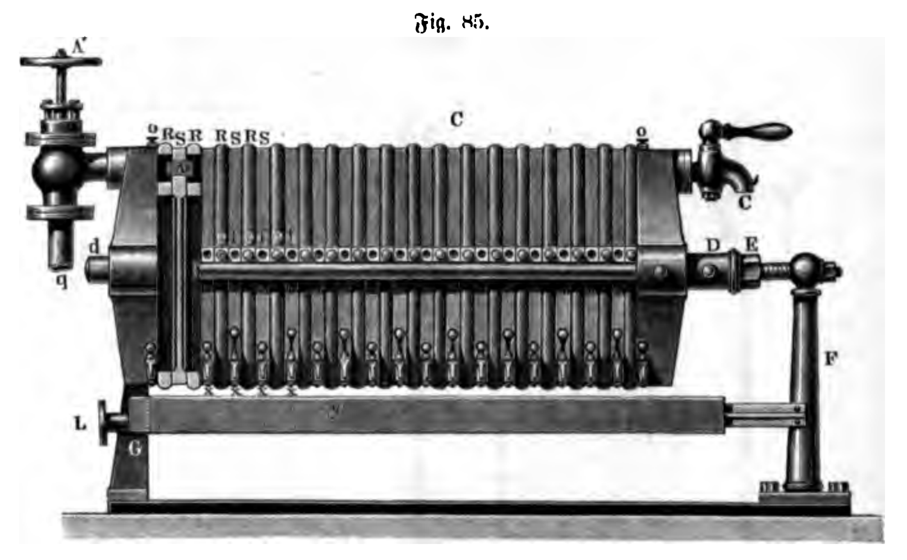
Fig. 84.



Nach beendeter Krystallisation bringt man die ganze breiartige Masse, welche dann etwa 10 Proc. Anthracen enthält, am besten mittelst Luftdrucks, auf Filter von stärkster Sackleinwand. Schon hier finden sich Abweichungen in dem Verfahren verschiedener Fabriken. In manchen (selbst ganz großen) Fabriken fand ich 1880 noch große Reihen von Spitzbeuteln alter Form, in welchen die Oele langsam abtropfen. Bedeutend vollkommener ist schon folgende Vorrichtung, welche man in englischen Fabriken findet, und welche eine rohe Art von Filterpressen vorstellt. Eine Saug- und Druckpumpe oder ein Montejus mit comprimirter Luft preßt den Brei in ein 10 cm weites Hauptrohr *a* (Fig. 84), von welchem

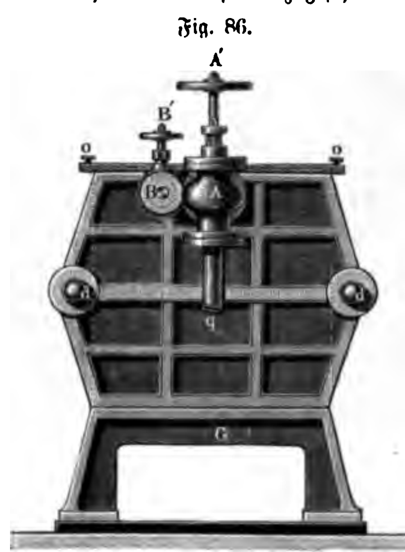
eine Anzahl T-Stücke *bb* von 25 mm lichter Weite abgehen, über deren mit Flanschen versehene Ränder Schläuche *cc* von starker Leinwand mit Bindfaden

Fig. 85.



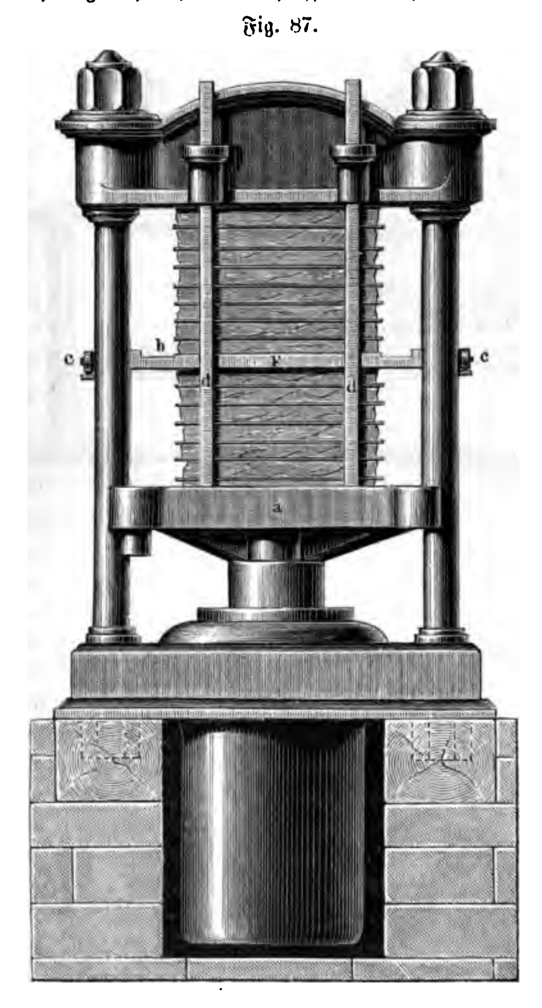
festgebunden sind. Am unteren Ende sind die Schläuche gleichfalls offen, werden aber vorher mit Bindfaden zugeschnürt. Die Schläuche, wenn sie gefüllt sind, haben etwa 30 cm im Durchmesser und 1,2 bis 1,5 m Länge. Sie hängen über einem Reservoir zur Aufnahme des ablaufenden Oeles. Wenn man den Druckapparat in Bewegung setzt, so füllen sich die Schläuche mit dem breiförmigen Anthracenöl, dessen flüssiger Theil sofort abzulaufen anfängt. Wegen der zähflüssigen Beschaffenheit dieser Oele findet dies nur langsam statt; aber indem man den Druck verstärkt, bis das Manometer schließlich 1 Atmosphäre Ueberdruck anzeigt, findet das Ablaufen viel schneller und vollständiger statt, so daß der Inhalt der Schläuche ziemlich trocken zurückbleibt. Freilich wird auch stets ziemlich viel von den feineren Krystallen durch die Leinwand mit durchgepreßt, weshalb man das abfließende Oel durch Ruhe sich abklären lassen und den Absatz von Neuem pressen muß. Wenn trotz des Druckes nichts mehr abläuft, entleert man die Schläuche. Zu diesem Zwecke fährt man einen kleinen Wagen *d* auf dem Schienengleise unter

Fig. 86.



einen Schlauch nach dem anderen, löst dessen untere Ligatur und befördert das Herausfallen des Inhaltes durch Klopfen auf den Schlauch. So wird ein Schlauch nach dem anderen entleert. Das in ihnen gewonnene Rohanthracen enthält gewöhnlich 12 bis höchstens 15 Proc. Reinanthracen.

Fig. 87.



Entschieden gründlicher und reinlicher wirken die Filterpressen, von welchen es ja schon eine ganze Anzahl von Systemen giebt, und von denen eines, dasjenige von Danek (fabricirt von Dehne in Halle), in den Fig. 85 und 86 (a. v. S.) dargestellt ist. Nach den mir darüber in deutschen Fabriken gemachten Angaben käme man übrigens auch in diesen nur auf 12 procentiges Anthracen. Nähere Angaben über die Construction und Behandlung der Filterpressen scheinen hier unnöthig, da dieselben stets in den Maschinenbauanstalten zu erhalten sind.

Endlich kann man sich auch der Centrifugen bedienen, namentlich für die etwas dickeren Oele; es wurde mir in einer Fabrik versichert, daß man damit gleich auf 16- bis 17 proc. Anthracen komme, was man nicht recht verstehen kann, da sonst Centrifugen weniger gründlich als Pressen wirken.

Jetzt folgt jedenfalls ein weiteres Auspressen des Products in hydraulischen Pressen, und zwar werden hierzu sowohl stehende als liegende Pressen verwendet. Die stehenden Pressen, wie sie Fig. 87 zeigt, sind die gewöhnlichen; sie gleichen ganz denjenigen der Rübenzuckerfabriken. Man schlägt das Rohanthracen in Preßtücher ein und setzt es einem allmälig steigenden Drucke (zuletzt von etwa 300 kg per Quadratcentimeter) aus, bis nichts mehr abfließt. Bisweilen, namentlich wenn man vorher nur auf Spitzbeuteln hat ablaufen lassen,

wird erst kalt gepreßt; eine Fabrik, welche ich besuchte, will durch bloßes Filterpressen und kaltes hydraulisches Pressen schon auf 30- bis 32procentiges Anthracen kommen, während man sonst für diese Stärke schon Wärme zu Hülfe nehmen muß, damit die Oele leichter flüssig werden und besser ablaufen, und das Naphtalin schmelzen kann. Die Anwendung der Wärme geschieht in verschiedener Weise. Zuweilen erhitzt man das Oel schon vor dem Pressen in einer Pfanne mit Doppelboden durch indirecten Dampf und preßt dann in einer gewöhnlichen hydraulischen Presse. Dieses Verfahren dürfte keine so gleichmäßigen Resultate wie die der direct erwärmten Pressen geben, namentlich im Winter. In einer von mir besuchten Fabrik kam man dabei auf 35 Proc. In England umgiebt man öfters die Pressen selbst mit einem Holzmantel und leitet während der Operation Dampf ein, was aber gerade kein sehr reinliches Verfahren ist, und jedenfalls die Umarbeitung der Preßöle durch das beigemengte Condensationswasser erschwert. Weit zweckmäßiger, wenn auch theurer in der ersten Anlage, sind Pressen von der Art, wie sie in der Stearinfabrikation gebraucht werden (Fig. 88), deren Platten durch Dampf geheizt werden. Während man in den englischen Dampfkastenpressen nach den eigenen (gewiß nicht zu niedrigen) Angaben der Fabrikanten selbst im Sommer nur auf 35 bis 36, höchstens auf 38 Proc. Anthracen kommt, und im Winter manchmal nur 23 bis 25 Proc. erreicht, soll man in der vorerwähnten deutschen Fabrik, wo man erst mit der Filterpresse auf 12, dann mit der kalten hydraulischen Presse auf 32 Proc. kommt, mit der hierauf in Anwendung kommenden liegenden Presse mit geheizten Platten ein Anthracen von 50 bis 52 Proc., ohne alles Waschen mit Naphta, erhalten.

Die in Fig. 88 (a. f. S.) gezeigte liegende Form der Pressen, denen der Stearinfabriken ganz ähnlich, ist die in deutschen und holländischen Fabriken übliche. Sie sind sehr gut in ihrer Wirkung, aber unbequem zum Beschicken und Entladen. Viel bequemer ist eine Presse, welche ich in einer großen englischen Fabrik sah. Es ist eine stehende Presse mit hohlen, durch Dampf geheizten Platten, wobei die Dampfröhren wie gewöhnlich mit einem dampfdichten Gelenk eingeführt sind. Jede Platte hat auf jeder Seite einen Zapfen, welcher in einer schief aufsteigenden Nuth in der Seite des senkrechten Gerüstes gleitet. Beim Aufsteigen des Preßkolbens werden alle Platten gehoben und schließlich auf den vollen Druck gebracht. Aber beim Absteigen des Kolbens wird jede Platte eine kleine Strecke von der vorigen aufgehalten, so daß sie schließlich in gleichen Zwischenräumen fixirt sind, und man in diese Räume die mit Rohanthracen gefüllten Preßtücher einführen kann.

Zwar wollen, wie oben gesagt, einige Fabriken durch bloßes Pressen auf 40- oder selbst 50proc. Anthracen kommen. Aber in der Regel erreicht man so hochgrädiges Anthracen nur durch Waschen, d. h. Behandlung mit Lösungsmitteln für die Verunreinigungen. Als solche hat man u. A. an Schwefelkohlenstoff und Alkohol gedacht, welche jedoch wegen ihrer Kostspieligkeit, ihrer zu hohen Flüchtigkeit und ihrer Feuergefährlichkeit in der Praxis kaum je gebraucht worden sind. Vielmehr wendet man ganz allgemein ein Product an, welches in den Theerdestillationen selbst erhalten wird, nämlich die „Auflösungsnaphta“ (solvent naphta), welche bei der Rectification der leichten Theeröle nach dem Benzol und Toluol gewonnen wird, und wesentlich

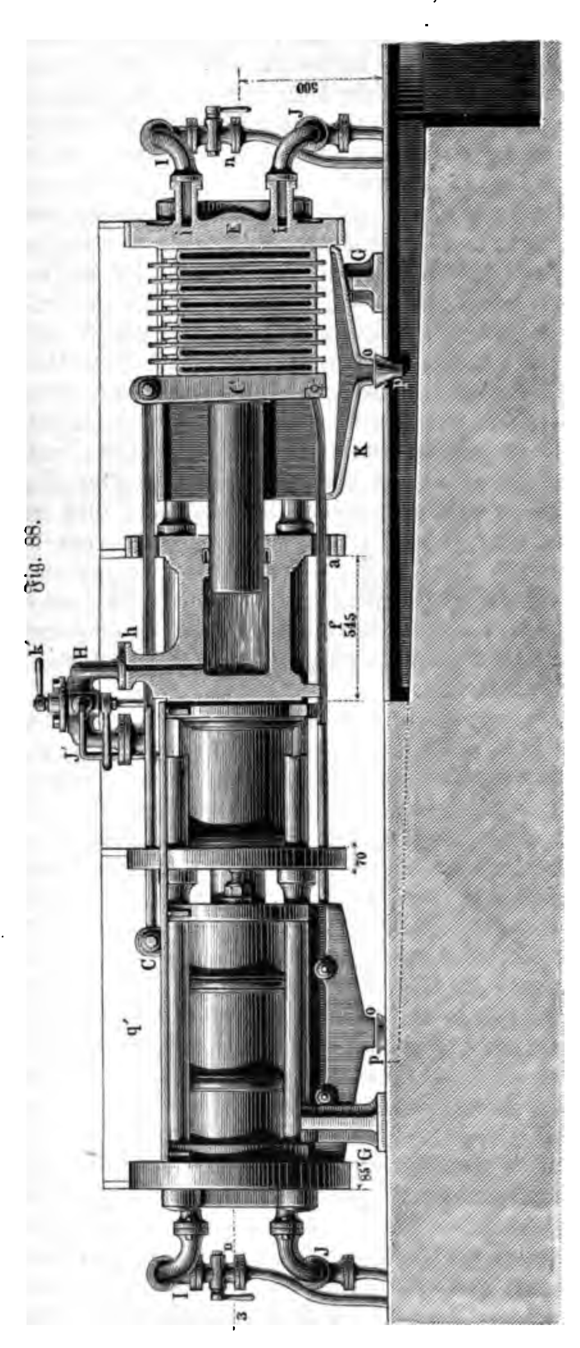


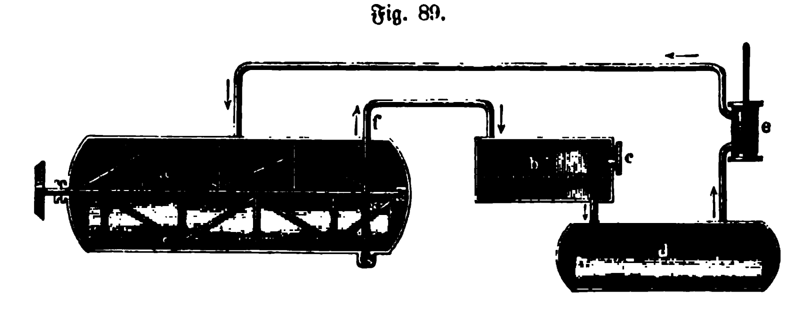
Fig. 88.

aus Xylolen, Pseudocumol und Mesitylen besteht. Sie geht etwa von 120 bis 180° über, worüber später Genaueres erfolgen wird (Cap. 11). In dieser Naphta ist namentlich das Phenanthren viel leichter löslich, als das Anthracen. In England wird jedoch auch häufig Petroleumäther von nicht über 90° Siedepunkt verwendet; der bei 100° siedende löst schon zu viel Anthracen auf. Auch Kreosotöl wird zuweilen, und zwar mit großem Nutzen, verwendet.

Vor der Behandlung mit Naphta &c. muß das in feste Kuchen zusammengepreßte Rohanthracen gut zerkleinert werden, was übrigens jedenfalls behufs seiner Verwandlung in gangbare Handelswaare geschehen muß, auch wenn (wie dies häufig der Fall ist) der Theerdestillateur die Waare nach dem Pressen ohne Reinigung durch Waschen versendet. Zum Mahlen des Rohanthracens dienen alle beliebigen Zerkleinerungsapparate, wie horizontale Mühlen, verticale Mühlen (Kollergänge), mit Zacken besetzte Walzen, Carr'sche Desintegratoren &c.

Das Pulver wird in der Regel in dampfdichten, eisernen Kesseln (liegenden oder stehenden), welche mit mechanischem Rührwerk und einem äußeren Dampfmantel oder einer eisernen Schlange versehen sind, mehrere Stunden unter gelinder Erwärmung mit der Naphta verrührt und dann das Ganze durch comprimirte Luft in einen Filtrirapparat gepreßt, bestehend aus einem Eisenkasten mit innerem falschen, mit Leinwand bedeckten Doppelboden, in welchem die erzeugte Lösung von dem Festgebliebenen sich trennt, wobei der Druck der Luft sehr befördernd einwirkt. Man muß, schon der großen Feuersgefahr wegen, dafür sorgen, daß die Filter, die Gefäße zur Aufnahme des Oeles ꝛc. mit der Luft nicht in Communication stehen. Es würde mir am zweckmäßigsten scheinen, wenn man verführe, wie es in Fig. 89 angedeutet ist. *a* ist der Auflösungskessel mit seinem Rührwerk; *b* das Filter, aus welchem zuletzt das Anthracen durch das Mannloch *c* entfernt wird; *d* das Gefäß zur Aufnahme der ausströmenden Lösung der Verunreinigungen in Naphta; *e* die Luftpumpe, welche die Luft aus *d* aussaugt, dieselbe nach *a* einpreßt, dadurch zuerst den ganzen Brei durch das Steigrohr *f* nach dem Filter *b* preßt und schließlich auf die Oberfläche desselben einen Druck ausübt.

Fig. 89.



Es circulirt also immer dasselbe Luftvolum und ein Verlust von Naphta wird möglichst vermieden. Statt so zu verfahren, kann man die Masse auch ausschleudern.

Die einmal gebrauchte Naphta wird, abgesehen von den unvermeidlichen Verlusten, stets wieder gewonnen, indem man die Lösung in eisernen Blasen der Destillation unterwirft. Der Rückstand, welcher in diesen bleibt, und welcher zum großen Theil aus Phenanthren, neben etwas Anthracen, Methylanthracen, Naphtalin, Phenol und den unbekannten flüssigen Schwerölen besteht, hat bis jetzt, wie es scheint, keine anderweitige Verwerthung gefunden, als zu Lampenschwarz verbrannt zu werden (S. 147), wozu er sich vorzüglich eignet; jedoch muß man darauf achten, daß ihm durchaus kein Wasser beigemengt ist.

Aus diesem Rückstande, wie auch aus anderen Producten der Theerdestillation, könnte man Phenanthren in großen Mengen darstellen, wenn dieser Körper je der Ausgangspunkt für andere nützliche Producte würde; zur Zeit hat er gar keinen Handelswerth.

Einige Alizarin-Reinigungswerke gewinnen aus diesen Rückständen durch fractionirte Krystallisation noch etwas Alizarin wieder, von welchem zuweilen 8 Proc.

darin enthalten sind; aber die meisten scheinen dies für zu kostspielig zu halten, namentlich da dieses Anthracen immer durch Methylanthracen verunreinigt ist.

In einer großen englischen Fabrik verfährt man wie folgt. Das heiß gepreßte Anthracen wird gemahlen und in einem geschlossenen Rührwerk mit Auflösungsnaphta bei 77° gemengt. Man läßt dann auf 21° abkühlen und setzt nun die Masse einem starken hydraulischen Drucke aus, wobei die Presse zur Verhütung von Feuersgefahr mit einem Mantel umgeben ist. Die Preßkuchen erhitzt man in einer 3 Tonnen fassenden Blase bis zum Schmelzpunkt des Anthracens, während die entweichenden Dämpfe in einer kleinen Schlange verdichtet werden; das geschmolzene Anthracen läßt man auslaufen und in eisernen Kästen erstarren. Die aus den hydraulischen Pressen ablaufende Lösung destillirt man in einer gewöhnlichen Leichtölblase und benutzt die überdestillirende Naphta von Neuem zum Waschen von Anthracen. Der in der Blase zurückbleibende Rückstand wird zuerst nach einem angeblich einfachen Verfahren zur Gewinnung von etwas mehr Anthracen behandelt und wird dann entweder verbrannt oder in das Kreosotöl hineingearbeitet.

Man erhält bei dem Waschen mit Naphta ein Product von mindestens 45 bis 50, bei gehöriger Umsicht aber von mehr als 50 Proc.; die höchste zuverlässige Angabe, die ich erhalten konnte, ist 70 Proc., und bezieht sich auf das S. 265 erwähnte, schon durch dreifaches, zuletzt heißes Pressen auf 50 Proc. gebrachte Product. In einer englischen Fabrik versuchte man vor einigen Jahren auf 85 Proc. zu kommen, aber dies ist sicher nie längere Zeit in wirklich großem Maßstabe geschehen (s. u.).

Andererseits kommt man nur auf 30 bis 40 Proc., wenn man (wie ich es auch gefunden habe) so verfährt, daß man das geschleuderte oder mit Filterpresse behandelte Rohanthracen gleich mit Auflösungsnaphta warm behandelt und dann hydraulisch preßt; daher scheint das oben ausführlicher beschriebene Verfahren rationeller zu sein.

In einer der größten englischen Fabriken wäscht man erst mit roher solvent naphta (d. i. dem zweiten Destillate der Leichtölblase), dann noch einmal mit Petroleumäther und soll dadurch auf 56- bis 60 procentiges Anthracen kommen.

Perkin[1]) zieht zum Waschen Petroleumäther von 70 bis 100° Siedepunkt vor, weil er weniger Anthracen löse, und dabei doch die Verunreinigungen genügend entferne. Steinkohlennaphta löst nicht selten 7 bis 8 Proc. ihres Gewichts Anthracen auf, welches dann nur schwierig wieder zu gewinnen ist. Das Carbazol wird jedoch von keinem der Lösungsmittel dem Rohanthracen entzogen. Folgende Tabelle giebt die Löslichkeit des Anthracens und anderer hierher gehöriger Körper in Petroleumäther und Benzol:

	Petroleumäther Siedep. 70 bis 100°	Benzol Siedep. 80 bis 100°
Anthracen	0,115	0,976 Proc.
Phenanthren	3,206	21,94 "
Carbazol	0,016	0,51 "
Dichloranthracen	0,137	0,52 "
Anthrachinon	0,013	0,166 "

[1]) Wagner's Jahresb. 1879, S. 1068.

Auch Kreosotöl wird zum Waschen von Anthracen angewendet. Manche halten dies nicht für zweckmäßig, weil das Schweröl mehr Anthracen als Phenanthren rc. auflöse; aber dies muß, jedenfalls bei richtigem Verfahren, unrichtig sein, da mehrere Fabriken das Kreosotöl mit großem Vortheil anwenden, und einige dies sogar für ein werthvolles Geheimniß halten. Man kann, wie ich gesehen habe, mit Kreosotöl sehr gut 40 proc. Anthracen auf folgendem Wege erhalten. Die ersten Krystalle, welche etwa 10 Proc. Anthracen halten mögen, werden mit einem Ueberschuß von Kreosotöl bei einer Temperatur von 80° gemischt. Nach Beendigung der Mischung läßt man die Masse auf 40° abkühlen und unterwirft die dann erhaltenen Krystalle einer heißen Pressung, wobei sie 40 proc. Anthracen ergeben, indem das heiße Kreosotöl viel mehr von den Verunreinigungen als vom Anthracen löst. Die lauwarmen Mutterlaugen läßt man auf 25° abkühlen und erhält so ein neues Quantum von ärmerem Anthracen, und bei völliger Abkühlung noch eine dritte Qualität davon. Das zweite Product wird in die Blase gebracht, in der man das Preßöl umdestillirt (s. u.); das dritte Product wird mit frischem 10 proc. Rohanthracen zusammen behandelt.

In einer anderen Fabrik verfährt man jetzt folgendermaßen. Das Rohanthracen geht zuerst in eine Filterpresse, dann in eine in einen Dampfmantel eingeschlossene hydraulische Presse. Nun wäscht man es mit Kreosotöl in einer mit Dampfmantel versehenen Pfanne, wobei ein sehr gut construirtes Rührwerk die warme Flüssigkeit mit den Krystallen sehr gut zusammenrührt. Dann filtrirt man mit Hülfe eines Vacuums, wobei dieselbe Luftmenge immer wieder circulirt, ganz wie ich es schon 1880 vorgeschlagen hatte (S. 267). Das Anthracen soll so auf 45 Proc. kommen.

Insbesondere behauptet man, daß das Kreosotöl eine besonders lästige Verunreinigung des Anthracens entferne, nämlich das Paraffin, welches im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Paraffin ziemlich hoch schmilzt und sowohl in Petroleumäther wie in Naphta sehr schwer löslich ist. Schon wenig davon genügt, um die in der Alizarinfabrikation folgenden Filtrationen erheblich zu stören; es entzieht sich beinahe vollständig der Einwirkung der Reagentien, mit denen das Anthracen und Anthrachinon behandelt werden, und da es dabei zum Schmelzen kommt, so ist es für den Oxydationsproceß sehr im Wege. Man hat behauptet [1]), daß sich das Paraffin entfernen lasse, wenn man das Rohanthracen in einem mit Dampfmantel versehenen Gefäß in 1,2 Thle. eines zwischen 220 und 330° siedenden Schweröls, das vorher durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit ist, auflöse. Man setzt das Umrühren fort, bis die Masse erkaltet ist, was durch Wasserkühlung befördert wird, und läßt den Brei durch eine Filterpresse gehen. Das Anthracen kommt so auf 28 bis 36 oder selbst 40 Proc. nach der Luck'schen Probe, ist aber oft nicht ganz frei von Paraffin.

Wegen ihrer Feuergefährlichkeit sollte die Reinigung des Anthracens durch Naphta, sowie die Wiedergewinnung der letzteren in einiger Entfernung von anderen Fabrikgebäuden und in nicht zu großen Apparaten vorgenommen werden.

---

[1]) Fischer-Wagner's Jahresb. 1886, S. 466.

(Wenn alles dies so wäre, warum ist dann das Kaliverfahren allgemein aufgegeben worden?)

Manche Alizarinfabriken wenden ein dem beschriebenen etwas ähnliches Verfahren an, wobei das vorher durch Waschen auf 50 Proc. gebrachte Anthracen mit Aetzkali (das man nicht durch Aetznatron ersetzen kann) geschmolzen (nicht destillirt) wird. Auf diesem Wege wird das Carbazol als Kaliumverbindung entfernt und das Anthracen kommt auf 60 Proc.

Durch Waschen des mit Aetzkali geschmolzenen oder destillirten Anthracens mit Auflösungsnaphta u. dgl. in der oben beschriebenen Weise kann man auf ein Anthracen von 70 Proc., oder, wie behauptet wird, sogar von 80 oder 90 Proc. kommen; aber die Alizarinfabrikanten scheinen die Kosten dieser Extrareinigung nicht bezahlen zu wollen.

Die vom Rohanthracen in den Pressen ablaufenden Oele werden zuweilen dem Kreosotöl zum Imprägniren beigegeben; zuweilen verkauft man sie als Schmieröl zu einem höheren Preise; häufig verwendet man sie zum Weichmachen des Pechs (S. 217, 239). Am rationellsten unterwirft man sie einer besonderen Destillation in Blasen von der Gestalt der Theerblasen, um noch mehr Anthracen daraus zu gewinnen, welches wohl jedenfalls schon in dem Oele fertig gebildet war, aber durch dessen flüssige Bestandtheile aufgelöst erhalten bleibt, und daher nur durch eine neue Fractionirung (gewiß auch nur zum Theil) erhalten werden kann. Anderwärts läßt man die Oele nur einige Monate lang ruhig stehen, um den darin sich bildenden Absatz zu sammeln. C. F. R. Lucas[1]) will das zwischen 260 und 360° übergehende Theeröl (jedenfalls nachdem es von dem sich ausscheidenden Anthracen getrennt ist) durch rothglühende, mit Ziegeln gefüllte Röhren leiten und das dabei gebildete dunkle Oel destilliren; das bei 360° übergehende Oel sei Rohanthracen. Fast genau dasselbe Verfahren wurde von Hardman und Wischin noch einmal patentirt[2]); zur gegenwärtigen Zeit haben alle solche Verfahren wenig Aussicht auf Erfolg.

A. M. Graham[3]) beschreibt folgende Methode als die nach seiner Erfahrung im Großen vortheilhafteste für Verwendung der vom Anthracen abfiltrirten Oele, welche sich oft in großen Mengen anhäufen, weil das aus ihnen weiter zu gewinnende Anthracen gewöhnlich zu unrein ist. Die fractionirte Destillation, wobei man das bei 300 bis 360° Uebergehende von Neuem als Anthracenöl auffängt, sei unangenehm und kostspielig. Er zieht es daher vor, das Oel in Mengen von 1500 Gall. (= etwa 7 Tonnen) in einer gewöhnlichen, aber vollkommen reinen, theer- und pechfreien Theerblase zu destilliren, bis beim Erkalten des Destillates Anthracen anfängt auszukrystallisiren. Jetzt hält man mit dem Destilliren ein, wartet genügende Zeit zur Abkühlung und läßt den Rückstand in einen Behälter auslaufen und völlig abkühlen, wobei eine große Menge Anthracen auskrystallisirt. Gewöhnlich wird das Oel schon auf diesem Wege hinreichend erschöpft; wenn man aber will, so kann man die Preßöle noch ein- oder zweimal in derselben Weise behandeln. Das auskrystallisirende Rohanthracen enthält

[1]) E. P. 24. Januar 1874. [2]) E. P. Nr. 4517, 7. November 1878; Wagner's Jahresber. 1879, S. 1060. [3]) Chem. News 33, 99, 168.

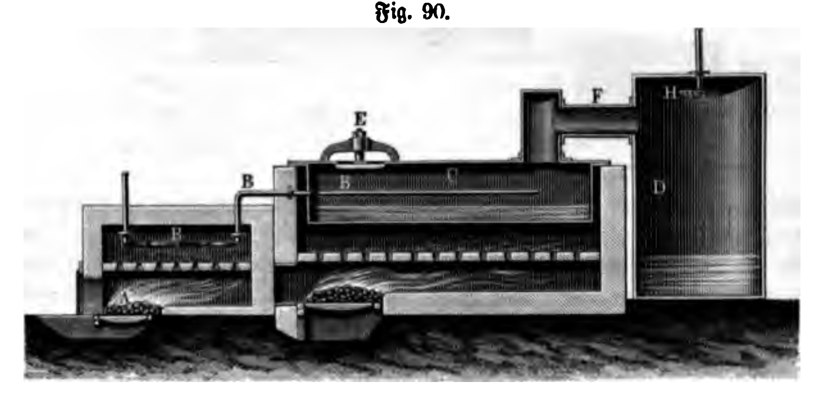
nach dem Filtriren und Pressen 17 Proc. Reinanthracen und kann durch Waschen unschwer auf 36 Proc. gebracht werden.

Watson Smith[1]) konnte aus dem abgepreßten Oele, nach warmer Behandlung mit ein wenig concentrirter Schwefelsäure und Natronlauge, noch eine große Menge Anthracen durch wiederholte Destillationen erhalten. Das letzte Oel siedete von 260 bis 290°; die Fraction von 260 bis 280° hielt sich ganz farblos bei längerem Stehen, zeigte einen angenehmen, an Heu erinnernden Geruch und ein specifisches Gewicht von 1,04. Es ist leicht mischbar mit Paraffinöl oder thierischen Oelen und löst ziemlich viel Talg auf. Auch für sich selbst ist es ein gutes Schmiermittel. Auch aus gewöhnlichem, zum Kreosotiren verkauftem Schweröl konnte er noch 0,28 bis 0,45 Proc. Rohanthracen (von nicht bestimmtem Gehalte) isoliren; ja Spuren desselben fanden sich schon in dem „Leichtöl" (der nach dem Aufhören des Rohbenzols kommenden Fraction).

Nach einem Patente von H. Günther (D. R.-P. Nr. 9566 vom 28. Octbr. 1879 und Nr. 11 930 vom 8. Mai 1880) eignet sich das vom Anthracen abgepreßte Oel sehr gut zur Herstellung von schwarzen Buchdruckfarben. Man soll es mit 10 Proc. Kupferchlorid kochen, wodurch es eine schwarzbraune Farbe annimmt. Der Firniß setzt sich zusammen aus 40 Thln. Pech oder Asphalt, 28 Thln. rectificirtem Terpentinöl, 2 Thln. Anilinviolett und 24 Thln. Schweröl-Rückstand.

Das möglichst gereinigte Anthracen muß, ehe es von dem Alizarinfabrikanten in Anthrachinon verwandelt werden kann, noch in passender Weise

Fig. 90.

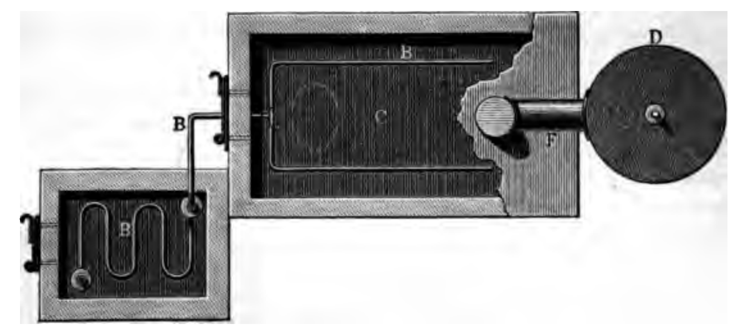


mechanisch vorbereitet werden, was durch bloßes Mahlen nicht geschehen kann, um es fein genug zu zertheilen und den Angriff des Oxydationsmittels zu erleichtern. Zu diesem Zwecke wird es gewöhnlich sublimirt und mit Wasser in höchst fein vertheilter Form niedergeschlagen. Die Sublimation geschieht stets mit Hülfe von überhitztem Wasserdampf, in einem Apparate, welcher durch die Fig. 90 und 91 (a. f. S.) versinnlicht ist[2]), oder auch in einer tieferen, aber ähnlich eingerichteten Pfanne. Das Anthracen befindet sich in einer flachen

[1]) Priv.-Mitth. [2]) Nach Wurtz, Dict. de Chimie, Supplément, p. 95.

Pfanne C aus Kesselblech, welche von unten erhitzt wird, so daß das Anthracen zum Schmelzen kommt und eine Schicht von einigen Centimetern Tiefe annimmt. Durch die Flamme des Herdes A wird der in dem Rohre B zugeleitete Wasserdampf auf 220 bis 240° erhitzt und strömt durch das abgeflachte, mit vielen Löchern versehene Rohr B in das geschmolzene Anthracen ein, welches er rasch zum Sublimiren bringt und durch das weite Abführungsrohr F in die gemauerte oder hölzerne Kammer D fortreißt. In dieser strömt continuirlich ein durch die Brause H in einen feinen Regen zertheilter Wasserstrahl nieder, wodurch der Dampf condensirt und das sublimirte Anthracen plötzlich im Zustande der feinsten Vertheilung niedergeschlagen wird. Das hierdurch erzeugte partielle Vacuum trägt gewiß zur schnelleren Sublimation des Anthracens aus C bei. Nach dem Abtropfen kann das jetzt als weiße, feinblätterige Masse erscheinende Anthracen noch feucht zur Oxydation kommen, nachdem es zur Abscheidung von etwa mit übergerissenen geschmolzenen Theilen ein Sieb passirt hat. Der Verlust bei dieser Operation beträgt nur 2 bis 3 Proc. Nach Wurtz wird dadurch die Stärke des Rohanthracens von 50 auf 62 bis 65 Proc. gebracht; aber dies scheint irrig;


Fig. 91.



nach Auerbach (a. a. O. S. 11) ist die Wirkung der Sublimation durchaus keine Reinigung, sondern nur eine mechanische Vertheilung. Jedenfalls kann durch diese Reinigung nicht mehr als der eben erwähnte Verlust von 2 bis 3 Proc. überschritten werden, und dies wird von allen von mir befragten Alizarinfabrikanten bestätigt. Zuweilen wird die Pfanne gar nicht von außen geheizt; dann muß aber der Dampf wenigstens auf 300° überhitzt und in die Masse selbst hineingeblasen werden. Wenn man den in der Blase bleibenden Rückstand über freiem Feuer vorsichtig destillirt, so bekommt man Carbazol, Phenylnaphtylcarbazol, Pyren und besonders Chrysen.

E. Perret (nach Wurtz l. c.) schlägt vor, das Anthracen auf 250° zu erhitzen und die mit Luft oder Kohlensäure gemischten Dämpfe durch einen Ventilator in Kammern zu treiben, wo sie trocken verdichtet werden. Ein ganz ähnliches Verfahren giebt Schuller[1] an. Dies scheint nicht so rationell, wie die nasse Verdichtung.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, S. 548.

Statistisches.

Das Ausbringen von Anthracen differirt sowohl nach der Beschaffenheit des Theers, als auch nach der auf seine Gewinnung verwendeten Sorgfalt. Schottischer Theer giebt wenig, zuweilen gar kein Anthracen; deutsche und holländische Fabriken erhalten 0,3, 0,35 oder höchstens 0,45 Proc. vom Theer an Anthracen (Luck's Probe); in England aber erhält man weit mehr, nämlich aus Provinz-Theer im Durchschnitt 0,5, aus Londoner Theer 0,8 bis 0,9 Proc. vom Theer. Aus einer freundlichen Mittheilung von Herrn Leahy erhellt, daß man zu Sittingbourne (Kent) im Durchschnitt von 18 Monaten 0,676 Proc. des Theers an Reinanthracen erhalten hatte.

H. Elliott[1]) giebt das Ausbringen von Anthracen aus Wassergastheer auf 2,63 Proc. an.

Man vergleiche auch die Angaben im 5. Cap., S. 230 u. ff.

W. H. Perkin[2]) schlägt die jährliche Erzeugung von Anthracen in England auf etwa 6000 Tonnen von 30 Proc. oder beinahe 2000 Tonnen Reinanthracen an. Dies ist weit mehr als die Alizarinfabrikation gegenwärtig verbraucht, und es scheint daher hoffnungslos, noch mehr Anthracen durch Destillation von Pech (S. 251) oder durch Ueberhitzung von Petroleumrückständen u. dgl. (S. 78) oder durch Destillation von Harz mit Alkalien (Patent von R. Irvine, E. P. Nr. 4276, 1882) gewinnen zu wollen.

Nach glaubwürdigen Angaben kann man annehmen, daß in Deutschland im Jahre 1880 circa 1400 Tonnen Reinanthracen von den Alizarinfabrikanten verbraucht wurden. Hiervon lieferten die deutschen Theerdestillationen ungefähr 200 Tonnen; der Rest kam wesentlich aus England.

Die Preisschwankungen des Anthracens sind enorm gewesen. Perkin[3]) bezahlte für das englische Pfund (453 g) 1870/71 1½ Sh., 1872 1½ bis 5 Sh., sogar 5½ Sh.; 1881 war der Preis etwa 3 Sh., 1886 aber nur 9 d.; im Juli 1887 wieder 1 Sh. 3 d.

Eigenschaften und Analyse des Anthracens.

Die Eigenschaften des reinen Anthracens s. S. 114.

Das Rohanthracen ist, wenn nicht sublimirt, was gewöhnlich erst in den Farbenfabriken geschieht, eine braungrüne zerreibliche Masse, welche immer noch die meisten auf S. 261 angeführten Stoffe enthält.

Zeidler[4]) hat bei einer ausgedehnten Untersuchung des Rohanthracens folgende Körper gefunden:

I. Unlöslich in Essigäther. Anthracen, Chrysen und andere noch nicht untersuchte Körper.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 6, 248 (1884). [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 433. [3]) Wagner's Jahresb. 1879, S. 1068. [4]) Annal. d. Chem. 191, 285.

18*

II. Löslich in Essigäther.

A. Löslich in kaltem 40 proc. Weingeist:

1) Unlöslich in Schwefelkohlenstoff: Carbazol.

2) Löslich in Schwefelkohlenstoff: Phenanthren, Fluoren, ein bei 92,5° schmelzender Kohlenwasserstoff.

B. Löslich in mäßig warmem Benzol: Synanthren, Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 97° und 104°.

C. Löslich in heißem Benzol: Anthracen, Pseudophenanthren.

D. Unlöslich in heißem Benzol: Carbazol.

Methylanthracen wird nicht von Zeidler erwähnt, obwohl es in manchen Rohanthracenen in Menge vorkommt.

Die verschiedenen Kohlenwasserstoffe des Rohanthracens geben meist charakteristische Pikrinsäureverbindungen; Watson Smith[1]) hat auch ihre Reactionen mit geschmolzenem Antimon- und Wismuthchlorid als Erkennungsreactionen vorgeschlagen. Das Nähere interessirt den Theerdestillateur weniger als den Alizarinfabrikanten.

Bei dem hohen Werthe des Anthracens und bei dem außerordentlich wechselnden Gehalte des Rohproductes an Reinanthracen ist es selbstverständlich von großer Wichtigkeit, brauchbare Methoden für dessen Bestimmung zu haben. Früher begnügte man sich mit Auswaschungsmethoden, welche jedoch ihrem Zwecke so unvollkommen entsprachen, daß sie fast allgemein durch die, freilich bedeutend umständlichere, Luck'sche Methode (s. u.) verdrängt worden sind. Immerhin müssen auch die älteren Methoden hier noch beschrieben werden.

Die Auswaschungsmethoden verfolgen sämmtlich den Zweck, durch geeignete Lösungsmittel die fremden Bestandtheile zu entfernen und reines Anthracen zurückzulassen. Es liegt auf der Hand, daß dieses nicht mit irgend welcher Genauigkeit geschehen kann; einerseits sind die Verunreinigungen nie ganz löslich in den angewendeten Mitteln, zuweilen sogar noch schwerer löslich als das Anthracen selbst; zweitens lösen sich bei gründlicher Behandlung auch merkliche Mengen von Anthracen mit auf. Verschiedene Lösungsmittel geben schon aus diesem Grunde ganz abweichende Resultate; aber wenn auch davon nicht die Rede ist, daß man durch diese Methoden wirklich den Gehalt an Reinanthracen erfahren könnte, so ergiebt doch jede Methode für sich ziemlich unter einander übereinstimmende Resultate, freilich nur unter der Voraussetzung, daß absolut dieselben Versuchsbedingungen eingehalten werden, über welche der Käufer und Verkäufer sich mit einander verständigen müssen. In dem Kaufcontracte muß nicht nur die Art des Lösungsmittels (z. B. Schwefelkohlenstoff oder Alkohol), die Menge desselben und bei Alkohol das specifische Gewicht stipulirt sein, sondern die Art und Weise der Manipulation muß auch genau beschrieben werden. Wenn es sich z. B. um ein öliges Product handelt, so wird man einen höheren Werth finden, wenn die Probe vor der Analyse ausgepreßt wird, weil das nicht ausgepreßte Oel die Auflösungsfähigkeit des anzuwendenden Mittels für Anthracen erhöht.

[1]) Chem. News 40, 26.

Folgendes sind die einzelnen in der Praxis angewendeten Methoden:

1. Alkoholprobe (englische). Von dem im Mörser gut zerriebenen Muster werden 20 g abgewogen und mit 150 g Alkohol von der im Contract stipulirten Stärke (gewöhnlich 0,825 specif. Gew.) gut umgerührt; das Becherglas wird mit einem Uhrglase bedeckt, allmälig bis zum Sieden erhitzt und dann durch Einstellen in Wasser von 15,5° abgekühlt. Nach einer Stunde wird die Flüssigkeit durch ein Filter decantirt und das Ungelöste allmälig mit Alkohol von derselben Stärke wie vorher und bei einer Temperatur von 15,5° ausgewaschen, bis Filtrat und Waschflüssigkeit zusammen 400 ccm betragen. Wenn am Boden des Becherglases sich deutlich wahrnehmbarer Sand befindet, so hält man diesen zurück; das Uebrige wird in ein Wiegeglas gebracht, bei 100° im Wasserbade getrocknet und gewogen. Sein Gewicht, mit 5 multiplicirt, wird als Procentigkeit des Anthracens angenommen.

Nach Auerbach (a. a. O. S. 11) erhitzt man 20 g Anthracen mit 100 ccm Alkohol von 98° und wäscht, bis das Volumen 300 ccm beträgt.

Um das sogenannte Reinanthracen dieser Probe auf fremde unlösliche Körper zu prüfen, werden zuweilen 5 g mit so viel Alkohol gekocht, bis alles Anthracen gelöst ist, und die Flüssigkeit siedend heiß abfiltrirt. Der Rückstand wird mit siedendem Alkohol ausgewaschen und der in dieser Flüssigkeit unlösliche Theil, welcher, wenn er mehr als 1 Proc. beträgt, als verfälschender Zusatz zu betrachten ist, von dem vorher erhaltenen Procentsatz abgezogen.

Jedenfalls wird der Schmelzpunkt des sogenannten Reinanthracens untersucht. Hierzu wird in England dasselbe in ein fein ausgezogenes Glasröhrchen gebracht, in welchem es eine Länge von ungefähr 25 mm einnimmt; dieses wird durch ein Stückchen Gummischlauch an ein gutes Thermometer befestigt und mit diesem in ein Paraffinbad eingesenkt, welches langsam erhitzt wird. Der Punkt, bei welchem der erste Tropfen herabrinnt, wird als Schmelzpunkt genommen. Nach vollständiger Verflüssigung wird die Lampe entfernt und die Temperatur beobachtet, bei welcher wieder Erstarrung eintritt; das Mittel zwischen diesem und dem vorhin gefundenen Punkte wird als mittlerer Schmelzpunkt bezeichnet und sollte nicht unter 190° sein.

Zuweilen wird folgendes Verfahren eingeschlagen. Man nimmt 190° C. (oder eine andere Temperatur) als Normalschmelzpunkt an und bestimmt nun, wie viel Substanz von diesem Schmelzpunkt mit einer unbestimmten Menge Alkohol, stets von dem gleichen specifischen Gewicht (meist 0,825) erhalten wird. Man behandelt eine Probe, wie oben angegeben, und bestimmt den Schmelzpunkt. Wenn dieser 190° ist, so ist alles in Ordnung; wenn darüber, so macht man eine neue Probe mit weniger Alkohol, wenn darunter, mit mehr Alkohol. Wenn z. B. Probe Nr. 1 mit 150 ccm Alkohol gekocht und auf 400 ccm gewaschen worden ist und dann 40 Proc. vom Schmelzpunkt 195° gegeben hat, so kocht man Probe Nr. 2 mit nur 100 ccm Alkohol und wäscht auf 300 ccm; dies giebt mehr, sage 49 Proc. vom niedrigeren Schmelzpunkt, etwa 188°. Man findet dann die bei 190° schmelzende Menge durch die Proportion:

$$195 - 188 : 49 - 40 = 195 - 190 : x,$$

wo x den zu der niedrigen Procentigkeit zu addirenden Betrag bedeutet. Beim Ausrechnen ergiebt sich:

$$x = \frac{9 \times 5}{7} = 6{,}4,$$

also enthält das Muster 40 + 6,4 = 46,4 bei 190° schmelzende Substanz.

Die Alkoholmethode ist schon principiell ungenau, denn der Alkohol löst stets etwas Anthracen, während er das Chrysen nicht entfernt. Diese beiden entgegengesetzten Fehler können sich zufällig einmal compensiren, meist jedoch gewiß nicht, und kann deshalb diese Methode keinesfalls als irgend genau bezeichnet werden.

2. Schwefelkohlenstoffmethode. In England werden 10 g des gut gemischten Musters in einer Flasche mit Glasstopfen mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff geschüttelt und eine Stunde bei 15,5° stehen gelassen. Man bringt das Ungelöste auf ein Filter, wäscht die Flasche mit 30 ccm Schwefelkohlenstoff nach, läßt aber etwelchen Sand zurück. Nach dem Durchlaufen der Flüssigkeit wird das Filter sanft, aber schnell, mit den Fingern und dann zwischen Löschpapier in einer starken Presse ausgepreßt. Das Unlösliche wird auf ein Uhrglas gebracht, eine Stunde bei 100° getrocknet und gewogen; sein Gewicht mit 10 multiplicirt giebt die Grädigkeit an. Der „mittlere“ Schmelzpunkt der Substanz sollte 212 bis 214° nicht übersteigen.

Déhaynin erhitzt 20 g Anthracen mit 40 ccm Schwefelkohlenstoff 20 Minuten unter fortwährendem Schütteln, läßt auf 15° abkühlen, filtrirt durch ein gewogenes Filter und wäscht mit so viel Schwefelkohlenstoff aus, daß das Ganze 100 ccm beträgt. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen und als reines Anthracen angenommen.

Perkin reibt 50 g Anthracen mit 10 Maßunzen (= 280 ccm) Petroleumäther vom specifischen Gewicht 0,740 an, colirt durch Leinwand und wäscht das Gefäß und den Rückstand mit weiteren 20 Unzen (= 560 ccm) aus. Das Filter wird erst mit der Hand, dann in einem Schraubstock ausgepreßt. Der Rückstand wird gepulvert, in eine etwa 6 bis 7 Unzen (168 bis 196 ccm) fassende Flasche gebracht und 2 bis 3 Minuten mit 5 Unzen (= 140 ccm) Schwefelkohlenstoff stark geschüttelt. Hierauf bringt man ihn auf ein gewogenes Filter, preßt zwischen Filtrirpapier, trocknet und wägt das Reinanthracen. Dieses soll einen „mittleren“ Schmelzpunkt von nicht unter 200° und nicht über 212° zeigen.

Die Methode mit Schwefelkohlenstoff oder mit diesem und Petroleumäther hat sich lange im Gebrauch erhalten, obwohl sie vielleicht noch weniger brauchbar als die mit Alkohol ist. Chrysen löst sich nur höchst wenig in Schwefelkohlenstoff und man kann daher bei diesem Verfahren ein Product erhalten, welches den richtigen Schmelzpunkt zeigt und doch kein Anthracen ist. Außerdem löst der Schwefelkohlenstoff 2 Proc. Anthracen, und es werden in Folge seiner schnellen Verdampfung je nach der Art des Arbeitens von verschiedenen Chemikern ganz variirende Resultate erhalten, nämlich Abweichungen von 4 bis 6 Proc.; solche von 2 bis 3 Proc. sind bei dieser, wie auch der Alkoholmethode, ganz gewöhnlich.

Ein Vergleich zwischen den Resultaten der Alkohol- und der Schwefelkohlenstoffmethode zeigt, daß diese beiden keineswegs in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen. Bei geringer Waare giebt die Alkoholprobe viermal so viel als die Schwefelkohlenstoffmethode; dann nähern sich die Resultate einander immer mehr, und bei den höchsten Graden kehrt sich das Verhältniß um. Auch die Schmelzpunkte zeigen höchst beträchtliche Verschiedenheiten. Dies geht aus einer Tabelle von Versmann über 30 Duplicat-Analysen nach beiden Methoden hervor, welche wir nicht erst wiedergeben wollen.

3. Anthrachinonanalyse. Bei der technischen Behandlung des Anthracens in den Alizarinfabriken wird dasselbe zuerst in Anthrachinon verwandelt. Dieses erscheint in reinem Zustande als eine Masse von blaßgelben Nädelchen, nach der Sublimation als lange, dünne, goldgelbe Nadeln, vom Schmelzpunkt 277°. Es siedet erheblich über dem Siedepunkt des Quecksilbers, sublimirt aber weit früher. Es ist unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien und wird selbst durch heiße concentrirte Salzsäure oder Kalilauge nicht angegriffen. In concentrirter heißer Schwefelsäure löst es sich auf und wird durch Verdünnung wieder ausgeschieden. Es ist sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, aber besser in heißem Benzol.

Die Oxydation des Rohanthracens zu Anthrachinon und Bestimmung des letzteren ist schon von E. Kopp als die einzig zuverlässige Methode zur Analyse des hier in Rede stehenden Productes vorgeschlagen worden. Aber ehe diese Methode aus dem Stadium eines Vorschlages sich zu einer wirklich brauchbaren und zuverlässigen erheben konnte, mußten viele Punkte eingehend untersucht und andere später modificirt werden. Dies ist wesentlich von E. Luck geschehen, und wird deshalb diese Methode mit seinem Namen bezeichnet. Sie ist in Folgendem nach Auerbach (a. a. O. S. 15 ff.) dargestellt.

Luck mußte zuerst bestimmen, ob eine gewogene Menge reinen Anthracens bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure die theoretisch verlangte Menge Anthrachinon liefert; ob dieses bei längerer Berührung mit Chromsäure nicht in ein höheres Oxydationsproduct übergeht, und wie die regelmäßigen, zufälligen oder absichtlich zugesetzten Begleiter des Anthracens sich bei der Oxydation mit Chromsäure verhalten. Folgendes waren Luck's Resultate:

I. Reines Anthracen liefert, wenn es in Eisessig gelöst und bei der Siedetemperatur mit 3 bis 4 Thln. Chromsäure behandelt wird, 99,4 Proc. von der theoretisch berechneten Menge Anthrachinon.

II. Reines Anthrachinon, in essigsaurer Lösung mit 3 bis 4 Thln. Chromsäure zwei Stunden lang gekocht, gab nach der Verdünnung mit Wasser die ursprüngliche Menge des angewendeten Anthrachinons (angewendet 0,447 g, erhalten 0,446 g). Neuere Versuche wiederlegen dies jedoch; durch successive Behandlung von Anthrachinon mit immer neuen Mengen von Eisessig und Chromsäure kam man von 1 g 93,2 procentigem Anthrachinon auf 0,576 g. Daher kann das Anthrachinon nicht so widerstandsfähig gegen die oxydirende Wirkung der Chromsäure sein, als Luck es angiebt.

III. Die Begleiter der Verunreinigungen des Anthracens werden bei hinreichend langer Oxydation mit Chromsäure sämmtlich in in Säuren oder Alkalien

lösliche Körper verwandelt und können so vom Anthrachinon getrennt werden. Dies gilt für Phenanthren, Chrysen, Paraffin, Brandharze ꝛc.

Luck's Methode in ihrer ursprünglichen Form ist folgende: 1 g des zu untersuchenden Anthracens wird in einer kleinen Kochflasche in 45 ccm siedenden Eisessigs gelöst. Wenn nöthig, wird die Lösung siedend heiß durch ein kleines Filter filtrirt; dann wird eine Lösung von 10 g Chromsäure in 5 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig in kleinen Mengen zugefügt, jedoch so, daß die Flüssigkeit fortwährend schwach kocht. Man läßt die Chromsäurelösung so lange zufließen, bis eine bestimmte und bleibende grüngelbe Farbe auftritt, oder bis nach längerem Kochen ein Tropfen der Lösung, auf eine blanke Silbermünze gebracht, nach einigen Minuten einen röthlichen Fleck von Silberchromat erzeugt. Die Flüssigkeit wird nun abkühlen gelassen, allmälig mit 150 ccm Wasser verdünnt, nach einigen Stunden filtrirt, das auf dem Filter verbleibende Anthrachinon erst mit Wasser, dann mit heißer, sehr verdünnter Kalilauge und schließlich abermals mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Nach dem Wiegen wird das Anthrachinon schnell vom Filter entfernt; letzteres wieder gewogen und sein Gewicht von dem ursprünglichen Bruttogewicht abgezogen. Zu dem so erhaltenen Nettogewicht wird 0,01 g hinzuaddirt, weil, wenn nach obigen Angaben 50 ccm Eisessig und 150 ccm Wasser angewendet werden, 10 mg im Filtrate gelöst bleiben. — Die Chromsäure des Handels enthält oft Blei; in diesem Falle muß man das Anthrachinon nach dem Waschen mit Wasser und Alkali mit einer heißen Lösung von essigsaurem Ammoniak behandeln.

Bald stellte es sich heraus, daß man auf diesem Wege noch keine ganz richtigen Resultate erhält. Ein Theil der Verunreinigungen wird doch nicht völlig oxydirt und wird also als Anthrachinon mit bestimmt. Luck schrieb deshalb später vor, das erhaltene Anthrachinon noch mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung zu behandeln. Man spült das mit Alkali gewaschene Anthrachinon in ein kleines Becherglas oder eine Schale, macht schwach alkalisch, erhitzt zum schwachen Kochen und setzt eine Lösung von übermangansaurem Kali nach und nach zu, bis dieselbe nicht mehr reducirt wird und anstatt der grünen Farbe eine schwach rothe auftritt. Man fügt nun ein wenig Oxalsäure und Schwefelsäure zu, um den Ueberschuß an übermangansaurem Kali zu reduciren und das gebildete Mangansuperoxyd zu lösen. Man filtrirt nun durch dasselbe Filter, wäscht völlig neutral, dann mit verdünnter Sodalösung und hierauf wieder mit Wasser, trocknet bei 100° und wägt wie oben. Luck giebt an, daß gewöhnlich 10 g Chromsäure genügend sind, in manchen Fällen jedoch 15 g zur vollständigen Oxydation gebraucht werden. Nach Auerbach führt diese Unbestimmtheit oft zu fatalen Resultaten. So wurde z. B. ein Rohanthracen in vier Analysen mit 10 g Chromsäure oxydirt und jedesmal = 26 Proc. bestimmt, während sechs Analysen mit Anwendung von je 15 g Chromsäure nur 23 Proc. ergaben, obwohl in beiden Fällen ein Ueberschuß an Chromsäure vorhanden war. Vermuthlich oxydirt ein geringer Ueberschuß von Chromsäure in Gegenwart von essigsaurem Chromoxyd das Anthracen nicht weiter; man muß dazu einen größeren Ueberschuß an Chromsäure anwenden. Es würde sich daher empfehlen, bei allen Anthracen-Contracten 15 g Chromsäure für 1 g Rohanthracen vorzuschreiben, was in allen Fällen zu genügen

scheint. Die Dauer der Oxydation ist von keinem Einfluß; drei bis vier Stunden sind genügend, und sechs bis acht Stunden haben keinen Einfluß auf das Resultat.

Ein Einwand gegen Luck's Methode ist (nach Auerbach) das heiße Filtriren, welches nöthigenfalls vorgenommen werden soll. Organische Körper werden ohnehin während der Oxydation zerstört; unorganische, die ja meist nicht flüchtig sind, z. B. Sand, werden am besten durch Einäschern einer Probe von Rohanthracen bestimmt. Sollen aber die in Eisessig unlöslichen Körper bestimmt werden, so ist es jedenfalls viel richtiger, eine gewogene Menge von Rohanthracen vollständig mit Eisessig zu extrahiren, als das für die Analyse bestimmte Gemisch heiß zu filtriren, wobei ein Theil des Anthracens durch Verdampfen des Eisessigs und Auskrystallisiren im Filter verloren geht.

J. T. Brown[1]) will die Analyse durch Entnahme einer größeren Durchschnittsprobe und andere Vorsichtsmaßregeln genauer machen. Man wägt 50 g Rohanthracen ab und mißt zugleich 250 ccm Petroleumäther ab. Mit einem Theile des letzteren reibt man das Anthracen zu einem dünnen Brei an, bringt diesen auf ein tarirtes Filter, aber mit Zurücklassung von Sand rc. im Mörser, und wäscht mit dem übrigen Petroleumäther nach. Das Filter läßt man abtropfen, faltet es zusammen, preßt es zwischen Fließpapier, trocknet es bei 60 bis 80° und wägt. Der Filterinhalt wird zermahlen und ein Gramm davon für die Anthrachinonbestimmung abgewogen. — Dieser Vorschlag ist unbrauchbar, weil die Temperatur, das specifische Gewicht des Petroleumäthers rc. das Resultat wesentlich beeinflußen, und der Petroleumäther gerade die dem Anthracen nahe stehenden Kohlenwasserstoffe nicht entfernt.

Ein weiterer Fehler der Luck'schen Probe ist es, daß auch nach Behandlung mit Chamäleon das Anthrachinon noch nicht rein ist. Es müßte sich sonst unverändert in Schwefelsäure lösen und erst über 200° in Sulfosäure übergehen. Das Luck'sche Chinon wird aber durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure braun oder blau, was die Gegenwart fremder Kohlenwasserstoffe anzeigt; selbst wenn die Schwefelsäure ungefärbt bleibt, erhält man doch eine gefärbte Lösung, wenn man hierauf das Chinon mit verdünnter Natronlauge auskocht. Daher variiren auch die Resultate der Reinigung mit Chamäleon von denjenigen der (jetzt zu beschreibenden) Reinigung mit Schwefelsäure um 1 bis 8 Proc.

Meister, Lucius und Brüning[2]) haben aus diesem Grunde der Analyse die folgende Form gegeben, welche jetzt fast allgemein gebräuchlich ist und oft als „Höchster Probe“ bezeichnet wird. 1 g Rohanthracen wird mit 45 g Eisessig in einer Halbliterflasche zum Kochen erhitzt. Während des Kochens setzt man allmälig eine Lösung von 15 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig und 10 g Wasser zu. Der Zusatz sollte zwei Stunden dauern und dann noch zwei Stunden länger gekocht werden. Man läßt den Kolben mit Inhalt 12 Stunden stehen, setzt 400 ccm Wasser zu und läßt wieder drei Stunden stehen. Das gebildete Chinon wird auf ein Filter gebracht und gewaschen: erst mit kaltem Wasser, dann mit kochendem etwas alkalischem Wasser, dann mit kochendem reinem Wasser. Der Inhalt des

[1]) Chem. News 34, 136. [2]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 16, 61.

Filters wird in eine kleine Porzellanschale gespült und bei 100° getrocknet. Hierauf setzt man 10 g rauchendes Vitriolöl von 68° B. zu und erhitzt 10 Minuten auf 100° im Wasserbade, oder besser auf 112° im Luftbade. Die so erhaltene Lösung des Chinons wird in eine flache Schale gegossen und zur Absorption von Wasser 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen gelassen. Dann setzt man 200 ccm Wasser zu, läßt erkalten, sammelt das ausgeschiedene Chinon auf einem Filter und wäscht es wie oben mit Wasser bis völlig neutral, dann mit heißer verdünnter Natronlauge und schließlich wieder mit heißem Wasser. Dann spült man es mit Wasser in eine kleine Schale, trocknet es bei 100° und wägt. Hierauf erhitzt man die Schale, bis das Anthrachinon vollkommen verflüchtigt ist, und wägt die Schale mit den darin enthaltenen Verunreinigungen zurück. Die Differenz zwischen beiden Wägungen giebt das reine Chinon. Eine Correctur für das in der Essigsäure gelöste Chinon ist unter den hier vorgeschriebenen Verhältnissen nicht nöthig oder zulässig. Aus diesem berechnet sich dann das Anthracen wie gewöhnlich, indem 100 Chinon = 85,58 Anthracen ist. Folgende Tabelle wird die Rechnung ersparen.

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
1	0,86	24	20,54	47	40,22
2	1,71	25	21,40	48	41,09
3	2,56	26	22,26	49	41,94
4	3,42	27	23,11	50	42,79
5	4,28	28	23,98	51	43,65
6	5,14	29	24,83	52	44,50
7	5,99	30	25,67	53	45,35
8	6,86	31	26,53	54	46,21
9	7,71	32	27,38	55	47,07
10	8,56	33	28,23	56	47,93
11	9,42	34	29,09	57	48,78
12	10,27	35	29,95	58	49,65
13	11,16	36	30,81	59	50,50
14	11,98	37	31,66	60	51,35
15	12,84	38	32,53	61	52,21
16	13,70	39	33,38	62	53,06
17	14,55	40	34,23	63	53,91
18	15,42	41	35,09	64	54,77
19	16,27	42	35,94	65	55,63
20	17,12	43	36,79	66	56,49
21	17,98	44	37,65	67	57,34
22	18,83	45	38,51	68	58,21
23	19,68	46	39,37	69	59,06

Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen	Chinon	Anthracen
70	59,91	81	69,32	91	77,88
71	60,77	82	70,17	92	78,73
72	61,62	83	71,02	93	79,58
73	62,47	84	71,88	94	80,44
74	63,33	85	72,74	95	81,30
75	64,19	86	73,60	96	82,16
76	65,05	87	74,45	97	83,01
77	65,90	88	76,32	98	83,87
78	66,77	89	76,17	99	84,73
79	67,62	90	77,02	100	85,58
80	68,46				

Nach den Untersuchungen von F. H. Davis und Lucas[1]) stimmt das Resultat der Luck'schen Methode durchaus nicht mit dem der Schwefelkohlenstoffprobe; letztere giebt meist erheblich zu viel, doch erhielt Davis z. B. aus demselben Muster mit Alkohol von 0,825 34,645 Proc. (Schmelzpunkt 187,5°), mit Schwefelkohlenstoff 23,250 Proc. (Schmelzpunkt 198,2°), mit der Luck'schen Methode 28,358 Proc. Lucas fand mit der Schwefelkohlenstoffmethode in drei Fällen 0,4 bis 2,7 Proc. zu wenig, in 17 Fällen 2,5 bis 23,78 Proc. zu viel. Uebrigens konnte er Luck's Angaben dahin bestätigen, daß alle neben dem Anthracen vorkommenden Substanzen durch die Behandlung mit Chromsäure in Substanzen umgewandelt werden, welche in verdünntem Alkali löslich sind.

G. Schultz[2]) macht darauf aufmerksam, daß die Luck'sche Methode insofern ein zu ungünstiges Resultat ergebe, als bei ihr das Methylanthracen durch die Chromsäure in lösliche Anthrachinoncarbonsäure oxydirt und so entfernt wird, während doch in der Fabrik aus dem Methylanthracen ein Chinon und aus diesem Methylalizarin entsteht, das ein eben so guter Farbstoff wie das Alizarin sei. Dem ist aber nicht so; die aus Methylanthracen entstehenden Producte ertheilen dem Alizarin eine sehr unangenehme Nuance, und die Alizarinfabrikanten scheuen daher das Methylanthracen fast ebenso sehr wie das Paraffin[3]). Es kommt jedoch nur in dem aus der Wasch-Naphta gewonnenen Alizarin in größerer Menge vor (S. 268).

Holland[4]) wendet gegen die von Meister, Lucius und Brüning gegebene Vorschrift (Höchster Methode) ein, daß 1. die 55 ccm Eisessig, trotz der Verdünnung mit 400 ccm Wasser, immer etwas Chinon in Lösung halten, nämlich im Durchschnitt 0,0023 g; 2. daß kochendes Wasser ein wenig Chinon löse, nämlich bei Anwendung von 500 ccm 0,0019 g; 3. daß bei dem zweimaligen

[1]) Chem. News 29, 169; 30, 190; 31, 209. [2]) Berl. Ber. 1877, S. 1051. [3]) Vgl. Römer u. Link, ebendas. 1883, S. 695. [4]) Gedrucktes Circular, datirt Manchester, Februar 1879.

Abspülen vom Filter ein kleiner Verlust unvermeidlich ist, den er auf 0,0020 g schätzt. Dies macht bei sorgfältigster Ausführung 0,0065 Chinon = 0,0055 Anthracen, und diese Menge sollte man stets zu der gefundenen zuaddiren. (Nach der mir von competentester Seite gegebenen Auskunft sind die Holland'schen Correctionen unzulässig, weil das nach der Höchster Methode erhaltene Anthrachinon selbst nicht ganz rein ist, vielmehr etwas Methylanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäure und Paraffin enthält, welcher Fehler leicht 1 Proc. und darüber nach der entgegengesetzten Richtung wie die Holland'sche Correction betragen kann.)

Nach einer Mittheilung von H. Schwarz in Wagner's Jahresbericht für 1877, S. 921, sei die beste Probe des Rohanthracens die, daß man es mit einer kaltgesättigten Lösung von Anthracen in Eisessig auswasche. Diese Probe scheint nirgends im Gebrauch zu sein.

Das nach der Höchster Methode erhaltene Anthrachinon soll krystallisirt und schwach gelb sein. Orange oder rothe Farbe deutet auf die Anwesenheit von Phenanthren- und Chrysenchinon rc. Letzteres wird auch durch die indigblaue Färbung erkannt, welche die Schwefelsäure annimmt. Bei unreinem Anthrachinon nimmt sowohl die Schwefelsäure als die Natronlauge beim Waschen eine dunkle Farbe an. Die erwähnten Chinone hindern nicht die Krystallisation des Anthrachinons; wohl aber geschieht dies bei Anwesenheit der Verbindung $C_{16}H_9NO_2$, des Chinons des Imidophenylnaphtyls (s. u.), welches eine der Ursachen der amorphen Theilchen bildet. Diese Verunreinigung kann durch etwas längeres Erhitzen mit Schwefelsäure vermieden werden, und man sollte dies stets ausführen, wenn das rohe Anthrachinon ein verdächtiges Aussehen hat (Allen).

Es ist bemerkenswerth, daß die Anthrachinonmethode selbst in ihrer vollkommensten Form noch nicht durchaus zuverlässige Resultate giebt. Zuweilen giebt prachtvoll krystallisirtes und schönst aussehendes Chinon ganz schlechtes Alizarin. Die Ursache hiervon ist noch unbekannt; vermuthlich enthält solches Chinon nicht nur reines Anthrachinon, sondern auch die Abkömmlinge anderer Kohlenwasserstoffe als des Anthracens, welche dem Anthrachinon an Aussehen und chemischen Eigenschaften so nahe stehen, daß man bisher keine Mittel kennt, sie vom Anthrachinon selbst zu trennen. Manche behaupten, daß diese schlechten Chinone leichter löslich in Eisessig seien; aber dies ist nicht erwiesen, und die Frage muß als eine noch ungelöste hingestellt werden.

Imidophenylnaphtyl, welches die Reinigung des Anthrachinons erschwert, kann nach Nickels[1]) durch sein charakteristisches Absorptionsspectrum erkannt werden. Man löst das Rohanthracen in heißem Benzol, filtrirt und beobachtet das Spectrum der Lösung. Obiger Körper wird angezeigt durch zwei schwarze, deutlich begrenzte Bänder zwischen den Linien *F* und *G* und ein anderes, noch stärker als *G* brechbares.

Die Gegenwart des so schädlichen Paraffins (vgl. S. 269) kann nach Allen (Commercial Organic analysis, II, 529) in folgender Weise entdeckt werden: Man erhitzt 10 g des Anthracens mit 108 ccm (= 200 g) starker

[1]) Chem. News 40, 270; 41, 52, 95, 117.

Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Auflösung, also etwa 10 Minuten, wobei erheblichere Mengen von Paraffin sich als Oeltröpfchen an der Oberfläche zeigen werden. Die Lösung gießt man vorsichtig in ein hohes Becherglas, welches 500 ccm Wasser enthält, rührt gut um und läßt abkühlen. Das Paraffin wird an die Oberfläche steigen; es wird nach dem Erkalten abgenommen, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier getrocknet und gewogen. Im schottischen Anthracen findet man meist zwischen 2 und 5 Proc. Paraffin.

Abgesehen von der im Text angeführten Anthracenprobe von Meister, Lucius und Brüning, welche für Verkaufszwecke fast überall die allein übliche ist, wenden nach Nickels (mitgetheilt von Allen, a. a. O.) manche Alizarinfabriken folgende modificirte Methode an, welche den Fabrikoperationen mehr angepaßt ist. Man arbeitet nämlich in sehr verdünnten Lösungen, wodurch das Anthracen in Chinon übergeht, aber die fremden Kohlenwasserstoffe kaum verändert werden. Letztere werden bei der darauf folgenden Behandlung mit Schwefelsäure in lösliche Producte umgewandelt, und nach einer zweiten Behandlung bleibt fast ganz reines Anthrachinon zurück. Bei sorgsamer Arbeit und einiger Uebung bekommt man durch diese Fabrikoperation en miniature constante und sehr genaue Resultate. Die wichtigste Fehlerquelle ist dabei eine unvollkommene Verwandlung des Anthracens in Chinon, in Folge wovon es dann durch die Schwefelsäure ebenfalls mit aufgelöst wird; aber hiergegen kann man sich durch mikroskopische Prüfung des Oxydationsproductes sichern. Folgendes sind die Einzelheiten des Verfahrens:

10 g Anthracen werden in einem Mörser zu unfühlbarem Pulver zerrieben und mit 20 g saurem chromsaurem Kali gründlich durchgerieben; die Mischung wird in einer großen Porzellanschale mit 1 Liter Wasser zum Kochen erhitzt und 30 g Schwefelsäure, verdünnt mit gleichem Volum Wasser, in kleinen Portionen im Verlaufe einer Stunde zugegeben, unter beständigem Kochen und Umrühren der Flüssigkeit. Man kocht noch drei Stunden unter beständiger Erneuerung des verdunstenden Wassers, da man nur in so verdünnten Lösungen das Anthracen zu Chinon oxydiren kann, ohne zugleich seine Begleiter zu oxydiren. Man filtrirt dann, wäscht den Rückstand, bis alles Chromsalz völlig entfernt ist, trocknet bei 100° und erfährt so das Gewicht des „rohen Fabrik-Chinons“, welches 40 bis 50 Proc. reines Chinon enthält. Ehe man es reinigt, löst man eine Spur davon in heißem Benzol, giebt einen Tropfen der Lösung auf ein Mikroskop-Objectglas, läßt auskrystallisiren, bedeckt mit einem Deckglase und beobachtet unter dem Mikroskop, ob sich unoxydirtes Anthracen in scharfen, kantigen, über einander liegenden Tafeln zeigt, welche weder mit den sternförmig gruppirten Nadeln des Anthrachinons, noch mit den anderen Kohlenwasserstoffen (?), außer etwa mit Naphtalin, verwechselt werden können. Wenn also kein Anthracen mehr da ist, reinigt man jetzt das rohe Chinon wie folgt. Man erhitzt es in einer kleinen, flachen Schale mit seinem vierfachen Gewichte starker Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden im Wasserbade unter Umrühren und stellt dann die Schale neben eine größere Schale mit heißem Wasser unter eine Glocke, wobei die Schwefelsäure sich allmälig verdünnt und das Chinon auskrystallisirt. Nach 12 Stunden taucht man die Schale in 500 ccm Wasser ein und bringt zum Kochen, läßt abkühlen,

filtrirt, wäscht den Rückstand, bis er ganz säurefrei ist, und behandelt ihn auf dem Filter mit verdünnter kochender Natronlauge (1,04 specif. Gew.), bis das Filtrat farblos abläuft. Dann wäscht man die Natronlauge mit warmem Wasser aus, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt. Das Product ist grüngrau oder schiefergrau, deutlich krystallinisch und enthält 80 bis 95 Proc. wirkliches Anthrachinon. Man entnimmt davon circa 1 g (genau gewogen) und erhitzt dies 10 Minuten im Wasserbade mit dem zehnfachen Gewichte starker Schwefelsäure, setzt einer feuchten Atmosphäre aus, löst in Wasser, filtrirt, behandelt mit Natronlauge ꝛc., ganz wie vorher. Jetzt erhält man ganz reines Anthrachinon, dessen Gewicht auf das des halbgereinigten berechnet wird, von dem es entnommen war.

Hieran schließe sich die Erwähnung einer Methode zur Ermittelung der Menge von Anthracen im Theer, obwohl dieselbe bei der kleinen Substanzmenge nicht großes Zutrauen für ihre Genauigkeit erweckt. E. Nicol[1]) destillirt 20 g Theer und fängt die Dämpfe in einer U-förmigen Vorlage auf, welche durch ein Paraffinbad auf 200° erhalten wird. Hier gehen die leichter flüchtigen Oele fort, während Anthracen ꝛc. zurückbleiben. Da ein wenig davon auch im Retortenhalse zurückbleibt, so schneidet man diesen ab, zerstößt das Glas und setzt es zu dem Destillat in der Vorlage. Dieses wird nun in Eisessig gelöst und nach Luck's Methode bestimmt.

Achtes Capitel.

Das Schweröl.

Wir behandeln in diesem Capitel die Verwendung resp. weitere Verarbeitung derjenigen Theerdestillate, welche zwischen dem „Mittelöl“ oder „Carbolöl“, also dem hauptsächlich Phenol und Naphtalin liefernden Theile, und dem Anthracenöle in der Mitte stehen. In erster Linie gehört hierher also die von 240° bis etwa 270° übergehende Fraction von der ersten Destillation des Theeres; hierzu kommt aber nun von beiden Seiten her dasjenige, was bei der Verarbeitung der früheren und späteren Fractionen auf Phenol, Naphtalin und Anthracen in Abgang kommt. Alles, was man zu nichts Anderem gebrauchen kann, wird in das Reservoir für Schweröl gegossen.

Zur Aufbewahrung der großen Mengen von Schweröl, welche sich in den Fabriken oft ansammeln, müssen entsprechend große Behälter vorhanden sein, welche nicht bedeckt zu sein brauchen, da das Oel ja nicht leicht flüchtig ist und das

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1876, S. 318.

Regenwasser auf seiner Oberfläche liegen bleibt, während die Pumpen von unten das Oel absaugen. Sicherer gegen Feuersgefahr ist es bei tief liegenden Behältern doch, wenn dieselben geschlossen sind. Zu La Villette hat man große, stehende Eisencylinder auf hohen Mauerpfeilern, unter welchen, vollständig sichtbar und zugänglich, sich ein Wasserreservoir befindet. Dies gestattet, ein etwaiges Lecken sofort zu bemerken und jedenfalls ein Eindringen des Oeles in das Erdreich zu verhüten. Wo es hierauf nicht so strict ankommt, wird man meist die Oelbehälter ganz oder theilweise in den Boden versenken. Eisen (Kesselblech) ist als Material dem Cementmauerwerk vorzuziehen.

Nach Watson Smith ist es vortheilhaft, ein Dampfrohr im Schweröl-behälter anzubringen, um das oft in großen Mengen auskrystallisirende Naphtalin zum Schmelzen zu bringen, ehe man größere Mengen des Oeles zur Versendung wegpumpt.

Das Schweröl (huile lourde, creosote oil, dead oil) zeigt in frischem Zustande eine hellgelbgrüne Farbe und starke Fluorescenz, welche durch die Einwirkung von Luft und Licht noch zunimmt; nach einiger Zeit wird es viel dunkler, und zwar flaschengrün im reflectirten und dunkelroth im durchfallenden Lichte. Im späteren Stadium der Destillation wird es immer dunkler und seine Consistenz größer. Sein Geruch ist ganz ausnehmend charakteristisch, unangenehm, fast ekelerregend; vermuthlich wird er durch noch nicht isolirte Schwefelverbindungen hervorgerufen. Es hat nicht nur ölige Consistenz, sondern fühlt sich auch ölig an; bald aber wirken seine Säuren ätzend auf die Haut ein. Es ist stets schwerer als Wasser; die letzten Antheile zeigen etwa 1,070 specif. Gew.

Als Bestandtheile sind im Schweröl nachgewiesen: Naphtalin, Methylnaphtalin, Anthracen, Phenanthren und die dazwischen liegenden Kohlenwasserstoffe; Phenol, Kreosot 2c.; Anilin und sämmtliche andere im dritten Capitel (S. 135 ff.) beschriebene basische Körper. Sicherlich enthält das Kreosotöl noch viele andere, bis jetzt noch nicht aufgefundene Körper.

Einen wichtigen Einblick in die Beschaffenheit des Schweröls (dem hier auch noch, wie früher ja allgemein, das Anthracenöl beigesellt ist) gewähren folgende, von Watson Smith[1]) angestellte Versuche mit dem Destillate einer im Großen mit Theer von Lancashire ausgeführten Operation. Hierbei wurde die Probe Nr. 1 genommen, nachdem 150 Gall. herübergekommen waren, Nr. 2 von den nächsten 100 Gall., Nr. 3 von den nächsten 100, Nr. 4 von den ersten rothen (Anthracen-) Oelen, Nr. 5 von den letzten Oelen.

Nr. 1 war von heller Farbe und erstarrte beim Abkühlen fast vollständig durch Ausscheiden von Naphtalin.

Nr. 2. Gelbliches Oel, mit wenig Naphtalinkrystallen.

Nr. 3. Ganz ähnlich.

Nr. 4. Rothes Oel, mit wenig Ausscheidungen.

Nr. 5. Rothes Oel, beim Erkalten erstarrend.

Sie enthielten alle ein wenig Wasser. Von allen wurden Proben destillirt, mit folgenden Resultaten in Procenten, wobei der beigesetzte Buchstabe *N* bedeutet,

---

[1]) Priv.-Mittheil.

daß beim Erkalten Naphtalin auskrystallisirt, *O*, daß alles flüssig bleibt, ***A***, daß Anthracen auszukrystallisiren beginnt.

Temperatur	Nr. 1 Proc.	Nr. 2 Proc.	Nr. 3 Proc.	Nr. 4 Proc.	Nr. 5 Proc.
Bis 180°	1,0	—	6,6	1,0	2,7 *O*
„ 210	6,3 *N*	—	4,7 *N*	2,0	1,1
„ 220	10,0	16,0 *N*	1,6	8,3 *N*	0,7
„ 230	12,0	5,5	7,6	2,0	0,7
„ 240	14,3	13,8	1,8	4,7	0,9
„ 250	13,3	9,8	8,3	— *O*	3,3
„ 255	—	—	—	—	—
„ 260	9,3	4,9 *O*	9,3	9,7	0,7
„ 270	7,0 *O*	8,9	1,6 *O*	12,0 *A*	1,8
„ 280	4,3 *A*	4,9 *A*	8,7	8,7	1,8 *A*
„ 290	3,7	3,5	6,6 *A*	5,4	1,8
„ 300	3,7	3,8	11,3	4,3	5,9
„ 310	3,7	2,1	4,5	3,0	12,0
„ 320	3,7	2,8	1,3	7,3 (320–330)	8,2
„ 330	—	—	—		4,0
„ 335	—	2,8	—	6,0 (335–350)	—
„ 340	—	—	—		—
„ 345	—	2,1	—		—
„ 350	—	—	—		—
„ 360	—	—	1,6	18,0	—
Ueber 360°	—	—	—	—	—
Gelbes Rohanthracen . . .	7,1	4,8	18,0	—	34,0
Orange oder rothe Substanz	—	1,8	4,3	5,3	16,0
	99,4	87,5	97,8	97,7	95,6
Zustand des beim Rectificiren zurückgebliebenen Pechs .	gut	sehr gut	halb verkokt	hart	fängt an zu verkoken
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
In toto krystallisirendes Naphtalinöl	65,2	45,1	33,3	15,0	0
Nicht krystallisirende Oele . .	7,0	13,8	10,3	9,7	11,9
Krystallisirendes Anthracenöl	26,2	28,6	47,6	70,0	83,7

Das Schweröl hat bis jetzt hauptsächlich folgende **Verwendungen** gefunden:

1. Zum Rectificiren, um besser verwerthbare Producte daraus zu erzeugen.
2. Zum Durchleiten durch glühende Röhren, um daraus Leuchtgas und besser verwerthbare Kohlenwasserstoffe zu erhalten.
3. Zur Imprägnirung von Holz, um dasselbe zu conserviren.
4. Zum Weichmachen des harten Pechs.
5. Zur Darstellung von Theerfirniß, präparirtem Theer ꝛc.
6. Zu Schmieröl, theils roh, theils nach gewissen Vorbereitungen; auch zum Anreiben von billigen Erdfarben statt Leinöl.
7. Zum Verbrennen für Heizungszwecke.
8. Zum Verbrennen für Schwärzefabrikation.
9. Zur Beleuchtung.
10. Zum Carburiren von Leuchtgas.
11. Als antiseptisches Mittel.

Von diesen Verwendungen sind diejenigen zum **Weichmachen des Pechs** und zur **Darstellung von Firnissen, präparirtem Theer** ꝛc. auf S. 239 und S. 244 besprochen worden. Auch die Verbrennung des Schweröls zu **Lampenschwarz** (**Rußschwarz**), welcher an manchen Orten ein großer Theil desselben anheimfällt, braucht hier nur erwähnt zu werden, da sie genau so geschieht, wie es auf S. 147 schon für den Theer selbst beschrieben worden ist. Die Verbrennung für **Heizzwecke** geschieht ebenfalls genau in denselben Apparaten, wie sie beim Theer beschrieben worden sind (S. 149). Es werden also hier nur die anderweitigen Verwerthungsarten des Schweröls näher beleuchtet werden.

Rectification (Wiederdestillation) des Schweröls.

Diese Operation wird nur an wenigen Orten (namentlich auch in Schottland) vorgenommen. Sie hat zum Zweck, die im Schweröl stets aufgelöst bleibenden werthvollen Bestandtheile noch so weit als möglich herauszubekommen. Man destillirt es daher in den Theerblasen selbst, und macht ganz dieselben Fractionen wie in diesen; dabei bekommt man wohl kaum erwähnenswerthe Mengen von Leichtöl, aber zuerst etwas Carbolöl (für Phenol und Naphtalin) und zuletzt etwas breiiges Anthracenöl, welche beide den entsprechenden Fractionen von der ersten Theerdestillation beigefügt und mit diesen verarbeitet werden. Die Mittelfraction, welche jedenfalls die größte ist, verfällt dann den anderen aufgezählten Verwendungen des Schweröls. Ohne Zweifel wird auf diesem Wege das Schweröl am rationellsten verarbeitet; aber die Kosten für Brennmaterial, Unterhalt der Apparate und Arbeitslohn, sowie der unvermeidliche Verlust scheinen an den meisten Orten davon abzuschrecken. Vermuthlich dürfte die Destillation im luftverdünnten Raume auch hier sehr gut am Platze sein.

Noch seltener dürfte es sich bis jetzt lohnen, nach dem Vorschlage einiger Autoren das Schweröl vor der Destillation einer chemischen Reinigung durch Waschen mit Schwefelsäure und Natronlauge zu unterwerfen. Die erstere nimmt zwar die Basen auf, daneben aber noch eine Menge von anderen Bestandtheilen (als Sulfosäuren) und die Basen selbst sind nicht allein nur äußerst schwierig

von einander zu trennen (vgl. S. 138), sondern haben auch bisher sehr wenig technische Verwendung, mit Ausnahme des Anilins. Dieses aber wird unendlich einfacher und billiger aus dem Benzol, als aus dem Schweröl, worin es fertig gebildet, aber in sehr geringer Menge vorhanden ist, dargestellt. Man kann bestimmt behaupten, daß Anilin für technische Verwerthung noch nie direct aus dem Steinkohlentheer dargestellt worden ist. Auch Chinolin ꝛc. wird besser aus der Reinigungssäure vom Leichtöl gewonnen. — Die Natronlauge würde die Phenole aufnehmen, aber zur Reindarstellung des eigentlichen Phenols (der Carbolsäure) eignet sich viel besser das Carbolöl. Wenn es die Preisverhältnisse gestatten, zieht man die Phenole aus dem Schweröl allerdings durch Natronlauge aus. Man findet auch die Angabe, es sei das so gewaschene Oel von seinem üblen Geruche, der von schwefelhaltigen Körpern herrühre, durch Schütteln mit 4 Proc. seines Gewichtes Eisenvitriol zu befreien.

Bei der Destillation eines mit Säure und Lauge behandelten Schweröls wird man jedenfalls in der ersten Fraction (bis 215 oder 220°) wesentlich nur Naphtalin erhalten und dieses für sich auffangen, ebenso wie die letzte, anthracenhaltige Fraction. Der mittlere Theil wird jetzt tauglich zu Schmieröl, zum Anreiben von Farben, als Beleuchtungsöl (s. u.) sein. Nach Wurtz[1]) soll man folgendermaßen verfahren. Man destillirt das Schweröl aus Kesseln von 1000 bis 2000 Liter Inhalt und sammelt 1. das Product unter 120°, welches zum Rohbenzol geht; 2. das zwischen 121 bis 190° Uebergehende (?); 3. den Rückstand, welcher zum Theer zurückgeht. Die zweite Fraction wird erst mit Säure behandelt, um Anilin ꝛc. auszuziehen, dann mit Natronlauge, um die Phenole zu entfernen. Den Rückstand kann man zum Schmieren oder zur Imprägnirung von Holz gebrauchen, oder auch zu einem Beleuchtungsöle umwandeln. Zu letzterem Zwecke muß man das Naphtalin entfernen, und behandelt deshalb erst mit 10 Proc. concentrirter Schwefelsäure, dann mit Wasser, dann mit 6 Proc. concentrirter Natronlauge, rectificirt das Oel und behandelt es zuletzt mit Eisenvitriol zur Entfernung des üblen Geruches (vgl. oben). Das so gereinigte Product geht als „huile sidérale“ in den Handel[2]).

Nach einem Patente von Rohart (D. P. 14924, vom 29. Jan. 1881) soll man schwere Oele (auch Erdpech, Rohpetroleum ꝛc.) mehrere Stunden mit Kalk in einer Blase erhitzen und dann destilliren.

Zersetzung des Schweröls durch hohe Hitzegrade.

Schon seit langer Zeit sind Versuche, zum Theil mit Erfolg, gemacht worden, um sonst schwer verwerthbare Oelrückstände aller Art in der Weise zu verwenden,

---

[1]) Matières colorantes, p. 33; Diction. de Chimie I, 651.

[2]) Ich habe bei allen meinen Nachforschungen nicht finden können, daß solches „Sideralöl“ nach der von Wurtz beschriebenen oder einer ähnlichen Methode aus Steinkohlenschweröl bereitet irgendwo in den Handel kommt. Wenn nicht, wie so oft, geradezu eine Verwechselung mit Braunkohlentheerölen vorliegt, kann man wohl nur annehmen, daß das von Wurtz beschriebene Verfahren früher versuchsweise ausgeführt wurde, aber wieder aufgegeben worden ist. Bei den jetzigen Preisen der Beleuchtungsöle ist es kaum denkbar, daß obige Behandlung rentiren könnte.

aß man sie einer sehr hohen Hitze aussetzt, also z. B. sie durch glühende Röhren eitet. Hierbei war der Hauptzweck meist der, **Leuchtgas** dabei zu erzeugen, aneben aber auch der, besser verwerthbare Oele, meistens leichtere, zu erhalten. Wir haben schon früher (S. 78) gesehen, daß man aus den schweren Petroleum-,

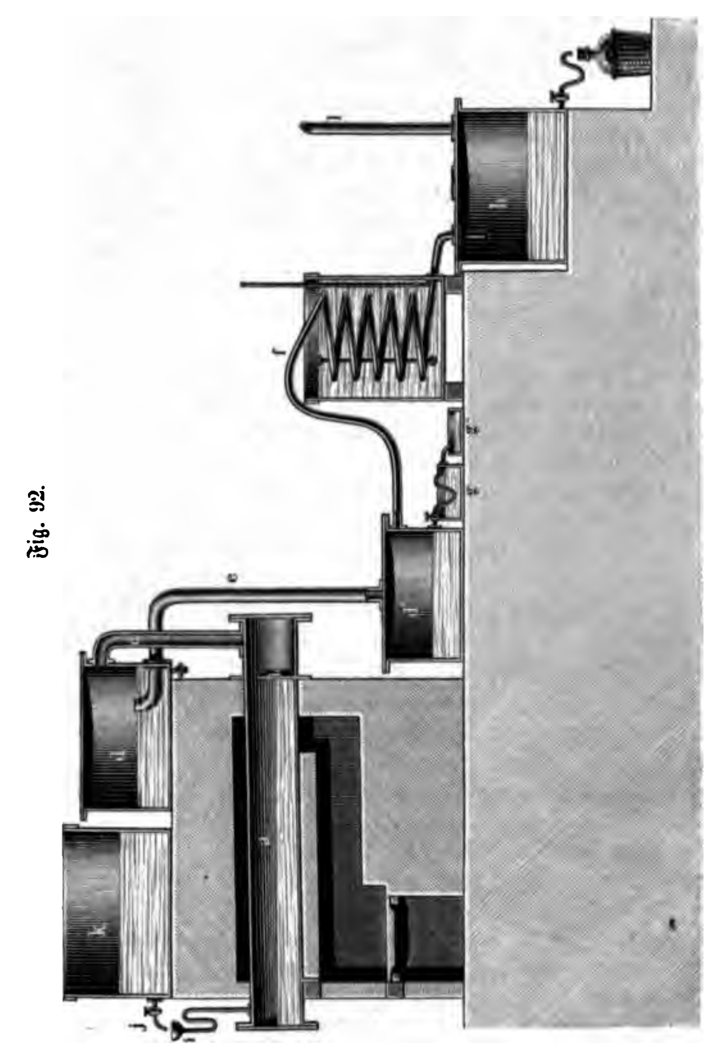


Fig. 92.

Braunkohlentheer- und Holztheer-Rückständen auf diesem Wege sowohl Benzol ꝛc. ls auch Anthracen erhalten kann.

Mit der Verwerthung solcher schweren Oele zur Leuchtgasbereitung und aneben zur Darstellung von Beleuchtungsölen haben sich eine Anzahl von Che- ikern beschäftigt, deren Arbeiten hier nur erwähnt werden sollen, zumal da sie

meist nur Braunkohlen- oder Torföle bearbeiteten, wie Breitenlohner[1]), Vohl[2]) (welcher dieses Verfahren für unvortheilhaft hält), Walker und Smith[3]) u. A. m.

Speciell bezüglich auf den uns hier allein angehenden Fall ist ein 1861 von der Pariser Gasgesellschaft patentirter Apparat[4]), welcher durch Fig. 92 (a. v. S.) erläutert wird. Er besteht aus einer Batterie von gußeisernen cylindrischen Retorten *a*, an einem Ende geschlossen, am anderen Ende mit einem beweglichen Deckel versehen, welchen man zur Reinigung der Retorten abnehmen kann. Ungefähr 30 cm entfernt von einem Ende der Retorte befindet sich eine 20 bis 30 cm hohe Scheidewand *b*, deren Zeck es ist, das Oel davon abzuhalten, sich in dem nicht dem Feuer ausgesetzten Theile der Retorte zu verbreiten. Der dadurch abgeschlossene Retortenraum communicirt durch das Verbindungsrohr *c* mit einer Vorlage *d*, welche ihrerseits durch das Rohr *e* mit einer zweiten, gleichfalls für schwere Producte bestimmten Vorlage *d'* verbunden ist; aus letzterer werden die condensirten Producte durch die Röhren *gg'* entfernt, während die nicht condensirten Dämpfe in die Kühlschlange *f* gelangen und in der Vorlage *h* sich ansammeln können; *l* führt die uncondensirbaren Gase ab. Das Schweröl fließt aus dem Reservoir *k* durch den Hahn *j* in den Absperrtrichter *i* und aus diesem in continuirlichem Strahle in die schon vorher zur Rothgluth erhitzte Retorte *a* ein, wo es sich bis zur Scheidewand *b* ausbreitet. Dabei zersetzt es sich in Graphit, welcher in der Retorte zurückbleibt, und flüchtige Producte, welche über die Scheidewand weg nach den Vorlagen gelangen. In den Vorlagen *dd'* condensirt sich eine schwere, theerige Flüssigkeit, welche man mit mehr Schweröl mischt und wieder in die Retorte zurückfließen läßt (heut zu Tage würde man wohl zunächst das Anthracen daraus zu gewinnen suchen); die durch das Schlangenrohr *f* condensirte und in *h* angesammelte Flüssigkeit ist reich an Benzol, und wird wie ein Rohbenzol umdestillirt. Das Gas, welches aus *l* ausströmt, wird zur Beleuchtung benutzt, und wurde damals als Hauptproduct angesehen.

Behrens[5]) wendete zu ähnlichem Zwecke einen aus feuerfesten Steinen gemauerten Ofen mit geheizter Sohle an. Derselbe wurde bis zu einer zwischen Roth- und Weißgluth gelegenen Temperatur erhitzt; dann wurde ein fingerdicker, continuirlicher Strahl Schweröl durch ein S-Rohr hineingeleitet. Die Verdichtungsvorrichtungen bestanden aus der gewöhnlichen Hydraulik und aus sehr weiten Röhren, welche trotzdem häufig durch in den Dämpfen und Gasen mitgenommenes Naphtalin und Ruß verstopft wurden. In der am Fuße des Ofens liegenden Hydraulik verdichtete sich die größte Menge des nicht zersetzten Oeles, der übrige Theil nebst Naphtalin und den gebildeten flüchtigen Kohlenwasserstoffen erst im Kühlrohr. Auf diesem Wege lieferten die Schweröle durchschnittlich 2 Proc. Benzol und Toluol, dann etwas Xylol und höhere Homologe. Unterhalb und oberhalb der vorhin erwähnten Temperatur verminderte sich die Ausbeute an leicht sieden-

[1]) Dingl. Journ. 167, 378; 175, 392; Wagner's Jahresber. 1863, S. 691; 1865, S. 735. [2]) Dingl. Journ. 177, 58; Wagner's Jahresber. 1865, S. 726. [3]) Wagner's Jahresber. 1867, S. 762. [4]) Technologiste 1861, p. 145; Wagner's Jahresber. 1862, S. 677; Girard et de Laire, Dérivés de la houille, p. 20. [5]) Dingl. Journ. 208, 361; Wagner's Jahresber. 1873, S. 763.

den Kohlenwasserstoffen. Im ersteren Falle zersetzte sich nur ein geringes Quantum Schweröl[1]); im letzteren verwandelte das Benzol sich in Naphtalin. Am entferntesten Punkte der Kühlvorrichtung verdichtete sich ein Gemenge von Naphtalin, Benzol und Toluol. Auf der Sohle des Ofens bleibt Graphit zurück, welchen man in großen Stücken erhalten kann, und welcher ein werthvolles Heizmittel zur Hervorbringung höherer Temperaturen darstellt.

Natürlich könnte man den von Nobel in Baku zur Zersetzung von Petroleumrückständen angewendeten Apparat (S. 160) auch für Kreosotöl verwenden.

G. E. Davis' Vorschlag, alle Theerdestillate mit Ausnahme von Naphtalin und Anthracen in Gas zu verwandeln (S. 224) soll auch in diesem Zusammenhange erwähnt werden.

Früher würde es sich selten verlohnt haben, Theeröle in Gas zu verwandeln, aber bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen scheint dies nicht geradezu unmöglich zu sein.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß man nach J. Young die schweren Oele der Paraffinreihe (von Boghead rc.) dadurch in leichtere verwandeln kann, daß man sie in starken Eisenkesseln unter einem Druck von $1^1/_2$ Atmosphären erhitzt. Möglicher Weise würde dieses Verfahren auch bei schweren Steinkohlentheerölen günstige Resultate haben; über die Kosten der Operation, die Ausbeute rc. läßt sich natürlich jetzt nichts sagen.

Verwendung der Schweröle als Schmiermittel.

Eine rationelle Verwendung zu diesem Zwecke kann nur stattfinden, wenn die Säuren (Phenole) des Theers entfernt sind, da diese geradezu frictionsbefördernd wirken. Auch das Naphtalin wirkt kaum günstig in dieser Beziehung. Dagegen ist das Gemisch von nicht erstarrenden Oelen, welche vor dem Anthracen und mit diesem kommen, allerdings geeignet zur Verwendung als Schmiermittel, wenigstens nach passender Behandlung, und wird ein solches Schmierfett auch ziemlich viel in Kohlengruben u. s. w. verwendet, obwohl die schweren Paraffin- und Petroleumöle einerseits, das Harzöl andererseits weit bessere Schmiermittel sind und zu so billigem Preise geliefert werden können, daß man es kaum nöthig hat, zu den Steinkohlentheerölen zu greifen.

Um diese Oele zu einigermaßen brauchbaren Schmierölen zu machen, müssen die Phenole entfernt werden, was natürlich von selbst geschieht, wenn man sie nach den obigen Vorschriften (S. 289) mit Alkalien und Säuren behandelt. Dies ist aber eben meist zu theuer, und die Wagenschmierfabrikanten begnügen sich daher mit einer Behandlung mit Kalk, ähnlich wie beim Harzöl, mit welchem wohl diese Oele meist gemischt werden. Folgende Vorschrift findet sich in Thenius' Verwerthung des Steinkohlentheers (S. 92). Man stellt zunächst zwei Ansätze her. Zu dem ersten trägt man in einem Destillationsapparate in 50 kg rohes

[1]) Hiernach können die oben beschriebenen, von der Pariser Gasgesellschaft angewendeten gußeisernen Retorten nur kurze Zeit halten, weil sie zu hoch erhitzt werden müssen.

Harzöl allmälig 25 kg Kalkhydrat ein und erwärmt unter Umrühren bis zur vollständigen Lösung, dann noch eine Stunde lang unter Condensation der Dämpfe, läßt absitzen und das Klare ablaufen. Für den zweiten Ansatz trägt man in einem offenen Kessel 75 kg trockenes Kalkhydrat in ein Gemisch von 25 kg Harzöl und 25 kg schweres kreosotfreies Steinkohlentheeröl ein, erwärmt unter Umrühren, bis die Masse ganz homogen ist, und läßt unter Umrühren erkalten. Von jedem dieser Ansätze nimmt man 25 kg, vermischt dieselben in einem Kessel gleichmäßig und setzt unter folgendem Umrühren einen dritten Ansatz hinzu, bereitet aus 10 kg geschmolzenem Ozokerit, dem 25 kg schweres kreosotfreies Steinkohlentheeröl und 25 kg schweres Harzöl beigemengt sind. Diese Masse wird erst hinzugegeben, nachdem sie etwas erkaltet ist, aber nicht so weit, daß sie zu erstarren anfinge. Um die Masse gelb zu färben, rührt man noch warm einige Kilogramm Curcuma ein; schwarzblau färbt man mit Kienruß, der mit Harzöl abgerieben ist.

Thenius beschreibt auch (a. a. O. S. 81) ein anderes Wagenfett, bestehend aus einer Mischung von Talg-Sodaseife, Fischthran-Kaliseife und Steinkohlentheeröl.

Dumoulin und Coutelle wollen Maschinenschmieröl darstellen, indem sie 100 kg Kreosotöl, 50 Liter Wasser, 1 kg Chlorkalk, 1 kg Soda und 0,5 kg Braunstein mischen, gut durcharbeiten, 24 Stunden absitzen lassen, das Klare vom Bodensatz und Wasser decantiren, durch Destilliren reinigen und je 100 kg des so gereinigten Oeles mit 25 kg Harzöl mischen; durch diese Vermischung soll der „gummige" Theil der Oele entfernt und dieselben geruchlos gemacht werden. Man könne auch das Oel destilliren, ehe man die Ingredientien zusetze.

Verwendung des Schweröls zur Beleuchtung.

Schon seit langer Zeit ist diese Verwendung hier und dort auf Hafendämmen, bei Eisenbahnarbeiten 2c. geschehen, wo es auf den Rauch nicht ankam. Die Verbrennung in offenen Gefäßen (Theerbecken) ist jedoch eine höchst unvollkommene, rohe Beleuchtungsart. Das Verfahren von Dumoulin und Coutelle (s. o.) sollte die Schweröle auch zur Beleuchtung, selbst in Wohnzimmern, tauglich machen[1]), welches letztere freilich unglaublich erscheint.

Um einen guten Beleuchtungseffect zu erzielen, ist es durchaus nöthig, daß man einen Luftstrom einführt, welcher die Bildung des Rauches verhindert und den Ruß selbst zur Verbrennung bringt. Es liegt also hierbei alles an der Construction der Lampen. Für diesen Zweck hat sich sehr gut bewährt die Dampfstrahl-Oellampe von Hartmann und Lucke in Mülheim am Rhein[2]), welche deshalb im Folgenden beschrieben und in den Fig. 93 und 94 abgebildet werden soll. Der Dampfstrahl führt dabei der Lampe nicht nur den zum Brennen nöthigen Sauerstoff zu, sondern zersetzt auch die Kohlenstoffverbindungen chemisch, wodurch die Rußbildung vermieden und eine intensive Leuchtkraft erzielt wird. Man kann diese Lampe natürlich auch auf alle anderen,

---

[1]) Wagner's Jahresber. 1860, S. 577. [2]) D. R.-P. Nr. 9195, vom 9. Aug. 1879.

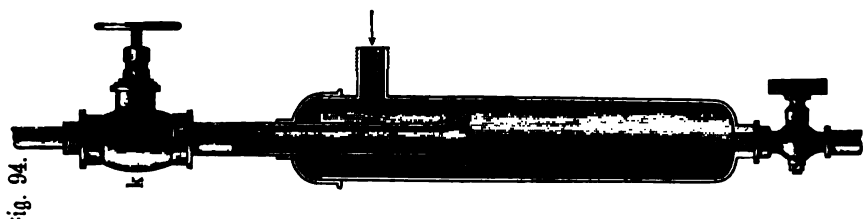


Fig. 94.

Fig. 93.

billigen kohlenstoffreichen Erd- und Theeröle anwenden; sie bedarf keiner mechanischen Luftgebläse, sondern läßt sich überall, wo Dampf vorhanden ist, ohne Umstände aufstellen, eignet sich also namentlich zur Beleuchtung von großen Fabriksälen, Hofräumen u. dgl., dagegen nicht für Localitäten, wo man weniger intensive und mehr vertheilte Lichtwirkung braucht.

In dem mit Oel gefüllten Behälter *a* hängt das Luftzuführungsröhrchen *b*, welches am oberen Ende in einen Lufttrichter *c* mündet, der mit einem Schieber versehen ist, um den Zutritt der Luft zum Behälter *a* reguliren zu können. In Folge dessen muß das Oel aus dem Behälter *a* nach dem Mariotte'schen Princip ganz gleichmäßig ausfließen. Das Oel gelangt von *a* durch den Hahn *e* und das Rohr *g* zu dem Teller *d*, auf welchem es angezündet und dann mit dem Trichter *f* überdeckt wird. Der Teller muß vollständig horizontal montirt sein. Da das Oel nur schwer entzündlich ist, so übergießt man es mit ein wenig Petroleum. Hierauf läßt man nach und nach den durch den Dampftrockner *k* (Fig. 94) getrockneten Dampf ganz langsam durch die im Teller *d* angebrachte conische Oeffnung zutreten. Brennt das Oel auf der ganzen Tellerfläche dann gleichmäßig, was durch die Regulirung der Dampfzuströmung sehr bald erzielt wird, so bedarf die Lampe keiner Bedienung mehr. Fließt durch die unrichtige Stellung des Schiebers bei *c* dem Teller mehr Oel zu, als zum Verbrennen nöthig ist, so steigt das unverbrauchte Oel über den inneren Rand des Tellers und geht in die ringförmige Fuge, von wo aus es durch das Röhrchen *h* in den Sammelkasten *i* gelangt. Zu Anfang ist es sogar besser, wenn man absichtlich überfließen läßt; später, wenn sich das Oel erwärmt hat, läßt man so viel zufließen, daß das Innere des Brenners voll bleibt. Soll die Lampe ausgelöscht werden, so wird der Hahn *e* geschlossen, damit kein Oel mehr auf den Teller fließen kann, dann der Dampf durch das Ventil *k* abgesperrt und die Flamme mit dem trichterförmigen Deckel *l* zugedeckt, unter welchem sie sofort erstickt. Das auf dem Teller *d* und im Rohr *g* zurückgebliebene unverbrauchte Oel wird dann durch Oeffnen des Hahns *m* in den Sammelkasten *i* abgelassen. Der Hahn wird jetzt als Dreiweghahn construirt, so daß er das Oel dem Brenner zuführt und bei veränderter Stellung die Entleerung des Brenners und Zuflußrohres bewirkt.

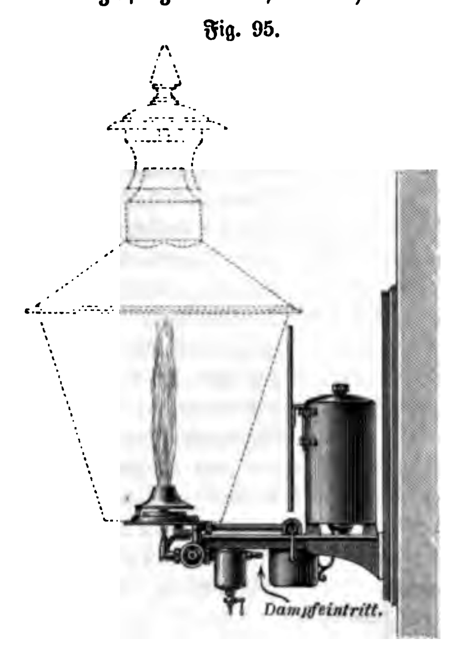
Der unter dem Teller *d* eintretende Dampf wirkt mechanisch dadurch, daß er die zur Verbrennung nöthige Luft in die Flamme treibt und gleichzeitig auch das Ansaugen der Luft von außen her durch die Oeffnungen des Trichters *f* bewirkt. Chemisch wirkt der Wasserdampf insofern, daß er in der Hitze und in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen theilweise zersetzt wird, wodurch ein Gemisch von Gasen entsteht, welches beim Verbrennen außerordentlich intensives Licht erzeugt und keinen Kohlenstoff absondert. Von gewöhnlichen Lampen wird dies nicht erreicht, weil bei diesen bei hinreichender Luftzufuhr die Flamme wohl heißer, aber weniger leuchtend wird. Der Dampf muß möglichst trocken sein und für den Abfluß des condensirten Wassers gesorgt werden.

Das Theeröl brennt also hier ohne Docht und Cylinder, am besten in sehr großen Gaslaternen mit Reflector. Eine Lampe giebt eine Leuchtkraft von 20 Gasflammen oder 180 Normalkerzen, bei einem stündlichen Verbrauch von etwa

1000 g Theeröl. Der Oelbehälter enthält circa 30 Liter Theeröl, um selbst für die längsten Nächte auszureichen. Putzen und Reparaturen der Lampen sind unnöthig.

Die neueste Form dieser Lampe ist durch Fig. 95 in 1/12 natürlicher Größe versinnlicht. Diese neuesten Lampen kosten incl. Verpackung 100 Mk., die Laterne mit Verglasung 80 Mk., das Theeröl incl. Faß 12 Mk. ab Mülheim a. Rh. Diese Beleuchtung ist also, wo die Fracht das Oel nicht zu sehr vertheuert, weit billiger als Gasbeleuchtung.

Fig. 95.



Ein anderer Apparat für denselben Zweck ist der von Lyle u. Hannay in Glasgow unter dem Namen „Lucigen“ patentirte, Fig. 96 (a. f. S.). Er enthält einen Oelbehälter mit eigenthümlichem Brenner an der Spitze eines Rohres H, welches beliebig lang gemacht werden kann. In diesem Behälter wird durch einen Kautschukschlauch (um das Lucigen transportabel zu machen) comprimirte Luft bei A eingeführt; B ist ein Wasserabsaugrohr, C ein Ausblasehahn. Hierdurch wird das Oel durch ein Steigerohr in die Höhe gepreßt, und indem die Luft gleichzeitig durch D, O und E entweicht, so entsteht mit dem aus dem Brenner J in die Verbrennungskammer L austretenden Oel ein Staubregen, den man anzündet. M ist ein Windschutzblech, K und N Regulirungsschrauben, G ein Sicherheitsventil. Die Luft wird mit etwa 1 Atm. Ueberdruck in den Accumulator gepreßt. Das Lucigen giebt ein Licht von ungefähr 2000 Kerzenstärke. Die Flamme ist groß und das Licht gut vertheilt, so daß die Augen dadurch nicht geblendet werden; dies soll ein großer Vorzug vor dem elektrischen Licht sein, welches viel tiefere Schatten wirft. Das Lucigen soll weit billiger in den Anschaffungs- und Unterhaltungskosten sein, als das Gas- oder elektrische Licht. Es kann entweder durch comprimirte Luft oder Dampf mit äußerst wenig Kraftaufwand betrieben werden und bedarf keiner feinen Maschinerie. Das im Lucigen verwendete Oel ist gewöhnliches Kreosotöl, von dem stündlich etwa 4½ Liter verbraucht werden. In Folge der Anwendung von Druck giebt das Lucigen beim Brennen einen ähnlichen Ton, wie wenn Dampf abgeblasen wird. Dies würde natürlich in einem geschlossenen Gebäude sehr unangenehm sein, aber kommt im Freien kaum in Betracht. Rauch entsteht kaum, und kein unangenehmer Geruch. Das Lucigen brennt auch eben so gut bei starkem Regen, braucht keine Laterne und hat keine Theile, die leicht zu beschädigen wären.

Die Anwendung des Schweröls zum Carburiren von Leuchtgas wird später mit derjenigen von anderen Theerbestandtheilen besprochen werden (Cap. 11).

Fig. 96.



Als antiseptisches Mittel wird das schwere Steinkohlentheeröl wohl nur ausnahmsweise gebraucht; man wendet mit allem Rechte hierfür entweder den rohen Theer oder aber die Phenole desselben in reinem abgeschiedenen Zustande an. Nach Dusart[1]) soll jedoch gerade der zwischen 210 und 300° siedende Antheil des Steinkohlentheeröles, von überschüssigem Naphtalin befreit, die Wirkung haben, daß schon wenige Tausendstel davon, zu faulen Excrementen gesetzt, in kürzester Zeit die Fäulniß verhindern und den Geruch beseitigen. Dies stimmt mit Boulton's Ansicht (vgl. unten).

Verwendung des Schweröles zum Imprägniren von Holz.

Die Conservirung des Holzes, insbesondere der Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen, Pfähle für Hafenbauten u. s. f. ist eine Industrie von großer Bedeutung, welche mit derjenigen der Theerdestillation in inniger Verbindung steht, insofern als der größte Theil der vom Theer abdestillirten Oele für diesen Zweck verwendet wird, und als wir die erste Entwickelung der Theerdestillation auf die Nachfrage nach solchen Oelen zurückführen können, welche durch die Einführung von Bethell's Verfahren entstand (1838).

[1]) Compt. rend. 79, 229.

Die Geschichte der Holzconservirung im Allgemeinen und diejenige des Kreosotirens im Besonderen sind in den verschiedenen Werken enthalten, welche auf diese Industrie näher eingehen, und auf welche ich in Bezug auf die technischen Einzelheiten verweisen muß. Ich nenne hiervon: Ad. Mayer, Chemische Technologie des Holzes (Braunschweig 1872); Buresch, Der Schutz des Holzes (2. Aufl., Dresden 1880); Heinzerling, Die Conservirung des Holzes. Die folgenden Angaben sind großentheils einer in Deutschland wohl wenig gekannten Abhandlung von S. B. Boulton entnommen, welche viele eigene Studien und Erfahrungen enthält[1]).

Theer und Pech sind von den ältesten Zeiten an zum Anstreichen oder Beschmieren von Holz gebraucht worden; besondere Beispiele des Schutzes von Holz gegen Fäulniß werden erwähnt in Bezug auf die Bühne, auf welcher der Zeus des Phidias zu Olympia stand, und auf die hölzerne Bildsäule der Diana zu Ephesus (Boulton, S. 5). Die Conservirung der ägyptischen Mumien kann man großentheils in dieselbe Kategorie stellen. Aber man muß einen großen Schritt in der Geschichte thun, ehe man zu einer weit verbreiteten Anwendung von fäulnißwidrigen Mitteln für Holz kommt. Abgesehen von einigen vereinzelten Versuchen mit verschiedenen Mitteln, welche im 18. Jahrhundert angestellt wurden, finden wir thatsächlich nichts in dieser Richtung bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts geschehend, obwohl die Urkunden des englischen Patentamtes schon von 1768 ab alle möglichen Antiseptica enthalten (Boulton, S. 8). Erst seit der Entstehung des Eisenbahnsystems hat die antiseptische Behandlung des Holzes sich ausgebreitet. Im Jahre 1838 lagen dem Publicum schon alle die vier Systeme der Holzconservirung vor, welche heute allein im Gebrauch sind, und warben um die Gunst der Ingenieure, nämlich: 1) Quecksilbersublimat, bekannt seit 1705, wiederum eingeführt von J. H. Kyan; 2) Kupfervitriol, bekannt seit 1767, besonders eingeführt von Boucherie; 3) Chlorzink, bekannt seit 1815, wiederum patentirt von Sir William Burnett, und schließlich 4) schweres Theeröl, später Kreosotöl, eingeführt von Bethell.

Hier werden wir uns natürlich nur mit dem letzterwähnten Mittel befassen, welches übrigens die drei anderen an Wichtigkeit weit übertrifft und sie in England ganz verdrängt hat. Pflanzentheere und Extracte davon wurden in England und Amerika schon 1756 gebraucht (Boulton, S. 10). Der erste, welcher die Producte der Destillation von Gastheer zur Imprägnirung von Holz anwendete, war der Deutsche Franz Moll (E. P. Nr. 6983, von 1836). Er schlug vor, im Anfang der Operation die Oele zu verwenden, welche leichter als Wasser sind und die er mit „Eupion" bezeichnete; später aber die schweren Oele, die er „Kreosot" nannte. Beide Namen sind aus Reichenbach's Untersuchung der aus Holztheer erhältlichen Producte entnommen, da man zu jener Zeit nicht den fundamentalen Unterschied in der Zusammensetzung von Holztheer und Steinkohlentheer kannte. Wirkliches Kreosot, wie das von Reichenbach so benannte Product, kommt im Steinkohlentheer nicht vor; aber das in letzterem enthaltene

[1]) On the antiseptic treatment of timber, Proc. Inst. Civ. Eng. 1883—84, vol. 78, p. 4.

Phenol wurde lange Zeit mit Reichenbach's Kreosot verwechselt. Moll's Verfahren war augenscheinlich unpraktisch, so weit es die Anwendung von Leichtöl vorschrieb; aber es war nun der Anstoß zur Anwendung von Steinkohlentheerproducten in dieser Richtung gegeben, und schon 1838 folgte dessen praktische Einführung durch John Bethell. Die Worte „Kreosot" und „kreosotiren", welche jetzt so allgemein in dieser Verbindung angewendet werden, stammen von Franz Moll; sie kommen noch nicht in Bethell's Patent vor, welches nicht weniger als achtzehn verschiedene Substanzen, Mischungen und Lösungen, öliger, bituminöser und von Metallsalzen, aufzählt. Unter diesen befindet sich eine Mischung von Steinkohlentheer mit einem Drittel bis der Hälfte seiner Menge von aus dem Theer destillirtem Schweröl, und noch 1849 erwähnen Bethell's Licenzverträge die Beimischung von Gastheer. Um diese Zeit weigerten sich die Inspectoren häufig, den Gebrauch von Schweröl zuzulassen, welches nicht mit Theer verdickt war (Boulton, S. 14), da man nicht wußte, daß das Pech in dem Processe nur hinderlich ist. Kurz nachher muß man dies erkannt haben; das Schweröl kam für sich in Gebrauch, und es schlich sich in die Ausschreibungsbedingungen der Widerspruch ein, daß das Holz nach Bethell's Patent imprägnirt werden solle, und daß das Kreosot von Steinkohlentheer frei sein müsse.

Der jetzt allgemein zur Imprägnirung von Holz, sowohl mit Kreosotöl als auch mit Chlorzink, angewendete Apparat wurde zuerst von Bréant, dem Director der Pariser Münze, 1831 vorgeschlagen und zur Injection von Leinöl und Harz gebraucht. Das Princip des Bréant'schen Verfahrens wurde von J. Bethell angenommen und von ihm und H. P. Burt sehr verbessert. Ihr vor mehr als 30 Jahren construirter Apparat ist allenthalben in seinen wesentlichen Zügen nachgeahmt worden, und ist in den oben erwähnten Büchern ausführlich beschrieben. Er besteht aus einem sehr starken horizontalen schmiedeeisernen Kessel von etwa 2 m Durchmesser, 10 bis 20 m lang und von 10 mm Blechstärke. Das Holz wird auf niedrige Eisenwagen geschichtet, die man auf Schienen in den Cylinder hineinschiebt, dessen Vorderseite dann durch einen Deckel verschlossen wird. Jetzt wird die Luft ausgepumpt, bis das Manometer $^1/_6$ oder $^1/_8$ Atmosphärendruck anzeigt und der Kessel mit einem Behälter in Verbindung gesetzt, welcher auf 50° (bei welcher Temperatur es vollkommen flüssig sein sollte) erwärmtes Kreosotöl enthält. Das Oel stürzt sofort in das Vacuum hinein und dringt tief in die Poren des Holzes, während sonst die in diesen enthaltene Luft sich dem Eindringen des Oels beharrlich widersetzen würde. Wenn nicht mehr Oel aufgesaugt wird, wird eine Druckpumpe in Thätigkeit gesetzt, welche mehr Oel in den Cylinder einpreßt, bis ein Druck von 8 bis 10 Atmosphären erreicht ist. Dieser wird mehrere Stunden aufrecht erhalten und das Holz absorbirt dabei durchschnittlich etwa 150 Liter pro Cubikcentimeter.

Das Verfahren, Kreosotöl oder ähnliche Körper im Dampfzustande in das Holz zu injiciren, welches man mehrfach versucht hat (Lukin 1812, F. Moll 1836, Bethell 1864 u. s. w.) konnte unmöglich zum Ziele führen. Holz wird durch Erhitzen auf etwas über 120° schon geschwächt, und bei 150° ernstlich angegriffen, während der Siedepunkt der Kreosotöle von 200° bis 370° geht. Man

könnte daher ihre Dämpfe nur unter solchen Temperatur- und Druckverhältnissen in das Holz injiciren, daß der Werth des letzteren vernichtet werden würde, und die Erfahrung hat dies bestätigt. Ebensowenig Erfolg hat die Anwendung eines Stromes von überhitztem Wasserdampf zur Verflüchtigung des Kreosotöls gehabt (Boulton, S. 30, 31 und weiter unten).

Eine Schwierigkeit in dem Kreosotirungsverfahren ist die Gegenwart von Feuchtigkeit in dem zu conservirenden Holze. Im frisch geschlagenen Zustande, oder so wie es aus den Holzteichen kommt, ist es nicht geeignet zum Kreosotiren und muß erst vier bis sechs Monate an der Luft aufbewahrt werden. Man hat vieles versucht, um das Holz künstlich zu trocknen und damit die Nothwendigkeit des langen Aufbewahrens an der Luft zu umgehen, welches sehr umständlich und manchmal unmöglich ist, wenn man Pfähle u. dgl. aus großen Balken zum sofortigen Gebrauche bei Hafenarbeiten u. dgl. heraussägen muß; aber alle diese Versuche sind aufgegeben worden, da, wenn die Hitze wirklich hinreicht, um das Wasser auszutreiben, die Holzfaser jedesmal auch schon angegriffen wird.

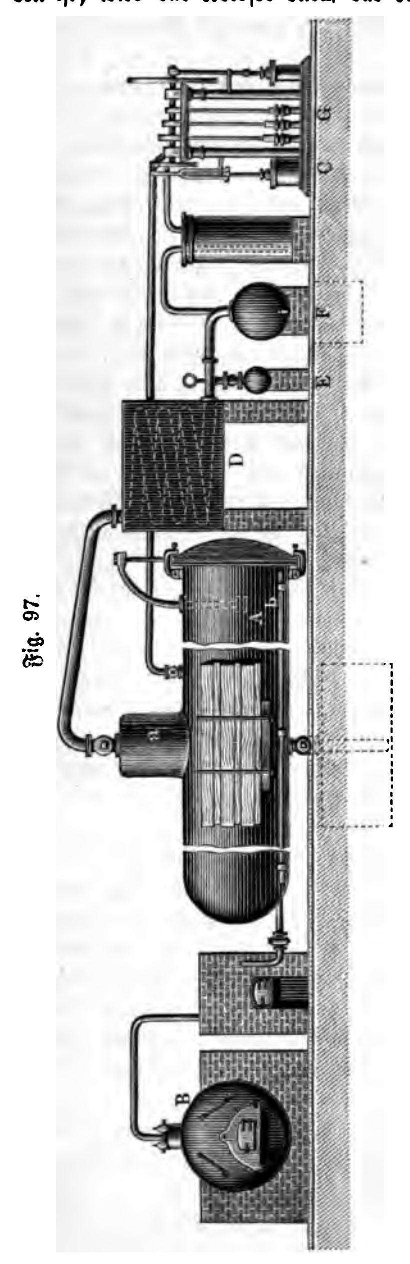
Vohl[1]) machte einen Vorschlag, der, wenn er sich bewährte, diese Schwierigkeit umgehen würde, indem das Kreosot aus einer öligen in eine wässerige Flüssigkeit verwandelt würde, nämlich Zusatz von genügend Aetznatron zum Kreosot, um es mischbar mit Wasser zu machen, Imprägnirung des Holzes mit dieser Flüssigkeit und schließlich „Fixirung" des Kreosots mit verdünnter Eisenvitriollösung. Aber da dieses Verfahren augenscheinlich nie im Großen ausgeführt wurde, so brauchen wir nichts weiter darüber zu sagen.

Ein anderer Ausweg ist der, das Kreosotöl in so heißem Zustande anzuwenden, daß das im Holz enthaltene Wasser während der Operation verdampft. Ein auf dieses Princip gegründetes, aber augenscheinlich in anderen Beziehungen unvollkommenes Verfahren ist von Pelton erfunden worden und scheint nach einem Berichte von Ott[2]) im Jahre 1874 in Amerika viel ausgeübt worden zu sein. Es bestand darin, das Holz im frisch gefällten Zustande in eiserne Cylinder zu bringen, es mit Kreosotöl zu bedecken und dieses einige Zeit auf 100° oder 110° zu erhitzen, bis das Wasser verdampft war, worauf frisches kaltes Oel hineingelassen wurde. Dieses zwingt das schon im Cylinder enthaltene heiße Oel, in die Poren des Holzes einzudringen, indem durch die Abkühlung eine Luftverdünnung entsteht. Der dazu dienende Apparat wird von Ott abgebildet und beschrieben. Es ist sehr zweifelhaft, ob man auf diesem Wege eine gründliche Imprägnirung erreicht; die sehr unvollkommene Luftverdünnung und die Abwesenheit von Druck am Schlusse machen dies unwahrscheinlich. Pelton's Verfahren scheint doch nicht sehr viel Erfolg gehabt zu haben, denn in einem Berichte eines Ausschusses der Gesellschaft amerikanischer Ingenieure an die Jahresversammlung vom 25. Juni 1885[3]) wird dasselbe gar nicht erwähnt, obwohl viele andere Verfahren dort beschrieben worden.

Der beregte Zweck wird jedoch vollkommen erreicht durch das von Boulton patentirte Verfahren (E. P. Nr. 1854, von 1879). Das Holz wird in den

[1]) Dingl. Journ. 117, 448. [2]) Wagner's Jahresb. 1874, S. 959. [3]) Gütigst mitgetheilt von Herrn S. B. Boulton.

gewöhnlichen Hochdruckapparat *A* (Fig. 97) eingebracht, welcher mit einem etwas hohen Dom *a* versehen ist. Nachdem die Luft wie gewöhnlich ausgepumpt worden ist, wird das Kreosot durch das Rohr *b* mit einer Temperatur von etwas


Fig. 97.

über 100° eingeführt, aber man läßt es nicht bis ganz oben hin steigen, so daß der Dom *a* immer leer bleibt und das Kreosot nicht in das Abzugsrohr übergesaugt wird. Der Kessel *B* dient zur Erhitzung des Kreosots. Das Auspumpen der Luft wird mittelst der Pumpen *C* fortgesetzt, bis alle Feuchtigkeit, die in den Poren des Holzes enthalten war, durch die Hitze des Kreosotöls verdampft ist und im Zustande von Dampf durch die Luftpumpe abgesaugt worden ist. Da die Temperatur weit unter dem Siedepunkte des Kreosots liegt, so wird dieses nicht verdampft. Der Wasserdampf geht durch den Dom *a* fort, condensirt sich beim Durchgange durch das Schlangenrohr *D* und das Wasser sammelt sich in den Vorlagen *EF*, wo man die übergegangene Menge messen kann. Man kann das Holz ganz naß einführen; das Wasser wird dann durch Kreosot ersetzt, wovon es bis 225 Liter pro Ladung (circa 1500 kg) aufnimmt, ohne daß das Holz je einer trockenen Hitze ausgesetzt wäre. Der Imprägnirungsproceß kann dann mittelst der Pumpen *G* in gewöhnlicher Weise zu Ende geführt werden.

Boulton's Verfahren verursacht nach seiner Angabe geringe Mehrkosten und einige Stunden mehr Zeit zur Behandlung sehr nassen Holzes, aber lange nicht so viel Zeit und Kosten als die künstliche Trocknung des Holzes durch Wärme, abgesehen von der Gefahr der Verschlechterung im letzteren Falle; beim Vergleiche mit der Trocknung in der Luft durch sechsmonatliche Aufbewahrung muß man die Zinsen und den Werth des Raumes gegenüber den Kosten des neuen Verfahrens in Rechnung ziehen.

Ein von Blythe in Bordeaux patentirtes Verfahren (D. R.-P. Nr. 10423) besteht im Wesentlichen darin, überhitzten Dampf in Kreosotöl einzuleiten und die Mischung von Wasser- und Kreosotdampf auf das in einem geschlossenen Kessel enthaltene Holz wirken zu lassen. Dieses Verfahren ist in Frankreich vielfach ausgeführt worden, aber mit sehr schlechtem Erfolge[1]). Eine Schwelle, welche nach dem gewöhnlich in Deutschland ausgeübten Verfahren 18 kg Kreosotöl aufnehmen würde, nimmt bei Blythe's Verfahren nur 11 kg auf.

Der in den verschiedenen großen Fabriken der Firma Julius Rütgers ausgeübte Proceß ist folgender. Die Schwellen werden in Trockenöfen einer allmälig auf 130° steigenden Temperatur ausgesetzt und werden hierbei etwa vier Stunden erhalten, bis kein weiterer Wasserdampf abgegeben wird und die Schwellen gleichförmig erhitzt sind. Sie werden dann noch heiß auf demselben Wagen in den Kreosotircylinder eingeführt, der dann luftdicht verschlossen wird. Nun wird innerhalb 30 Minuten eine Luftleere bis wenigstens auf 55 mm Quecksilberdruck hervorgebracht, und diese noch 30 Minuten anhalten gelassen. Hierauf setzt man den Cylinder mit dem Behälter in Verbindung, in dem sich das erwärmte Kreosotöl befindet, und nachdem dieses eingetreten ist, bringt man es unter einen Druck von mindestens $6^3/_4$ Atmosphären, den man mindestens eine Stunde anhalten läßt. Buchene Schwellen muß man entweder im Trockenofen trocknen oder dämpfen, wenn sie noch ganz grün sind, ehe der Saft angefangen hat zu gähren. Das Trocknen im Ofen ist schwierig, weil das Buchenholz Neigung zum Reißen hat; es ist daher vorzuziehen, das Holz zu dämpfen, bis die Temperatur selbst im Inneren über 100° ist und so den Saft zugleich durch Auslaugen zu entfernen. Wenn die Imprägnirung durch wässerige Lösungen erfolgen soll, so setzt man die gedämpften Schwellen sofort diesem Processe aus; aber bei Theerölen muß man das Holz zuerst lufttrocken werden lassen, was im Frühjahr oder Sommer zwei oder drei Monate in Anspruch nimmt. Gut vorbereitete und richtig imprägnirte Buchenschwellen leiden nicht mehr als die von irgend welcher anderen Holzart. Das Holz wird durch und durch imprägnirt; es bleibt hart und zäh, und die Schienennägel halten ganz fest darin, wie es oft bei lange im Gebrauch gewesenen Schienen nachgewiesen worden ist. Zuweilen wendet man dort auch eine Mischung von Kreosotöl und Chlorzink an.

Chaligny und Guyot-Sionnest haben einen auf Eisenbahnwagen montirten fahrbaren Holzimprägnirungsapparat construirt, welcher es gestattet, diese Operation an jeder Eisenbahnstation auszuführen[2]). Aehnliche Apparate werden von der Firma Burt, Boulton und Haywood in ihrem französischen Geschäfte vielfach angewendet.

Das Kreosotiren wird auch auf Segel, Schiffstaue, Fischernetze u. dgl. ausgedehnt und schützt diese weit besser als das gewöhnliche Theeren. Man versieht die Gegenstände erst mit einer Art Gerbung, indem man sie mit verdünnter Leimlösung und dann mit einem Lohebad behandelt. Hierbei schlägt sich Leim-

---

[1]) Vgl. Claus, in Wagner-Fischer's Jahresb. 1883, S. 1202, wo viele interessante Einzelheiten über die Ergebnisse verschiedener Methoden der Holzconservirung angeführt sind. [2]) Armengaud's Publication industrielle 1884/85, 30, 295; Dingl. Journ. 260, 75.

substanz in der Pflanzenfaser nieder, welche dadurch befähigt wird, bei der jetzt folgenden Behandlung mit Kreosotöl dasselbe zu fixiren und auch dem Seewasser gegenüber festzuhalten.

Die Vortheile des „Kreosotirens“ von Hölzern, wie man diese Operation oft nennt, sind mehrfacher Art, chemisch und mechanisch. In chemischer Beziehung schrieb man früher gewöhnlich die Hauptwirkung des Steinkohlenkreosots den „Säuren“ desselben, d. h. den Phenolen, zu, welche allerdings das Eiweiß sofort coaguliren und mithin organisches Leben unmöglich machen. Dies, in Verbindung mit der jetzt ganz allgemeinen Annahme, daß Fäulniß- und Verwesungserscheinungen nur in Gegenwart von mikroskopischen Organismen (Vibrionen, Bacterien) auftreten, und deren Lebensproceß zur nothwendigen Bedingung hat, würde es allerdings schon an sich erklären, warum ein mit Phenolen getränktes Holz nicht verwesen kann, gesetzt, daß diese Phenole nicht wieder ausgewaschen werden. Hiernach müßte also der Werth des Imprägnirungsöles mit dessen Gehalt an Phenolen gleichlautend sein. Dieser Ansicht wird jetzt meist widersprochen, und wird angenommen, daß die sogenannten „indifferenten Oele“ einen hervorragenden Antheil an der conservirenden Kraft des Steinkohlentheerkreosots haben. Jedenfalls spielen die letzteren Oele eine Hauptrolle bei den physikalischen Wirkungen des Kreosots, welche allerdings eine sehr große Bedeutung beanspruchen. Das Oel verstopft nämlich durch die Art und Weise, wie es erst durch ein Vacuum, dann durch Hochdruck, in das Holz hineingepreßt worden ist, dessen Poren, und leimt gewissermaßen alle Theile desselben zusammen, so daß kein Wasser eindringen kann, welches ja eine unerläßliche Bedingung zur Entwickelung jener Organismen und zur Zerstörung des Holzes durch Fäulniß oder Vermoderung ist. Auch größere Insecten und anderes Ungeziefer werden durch den Geruch des kreosotirten Holzes abgeschreckt. Es giebt viele unbezweifelte Fälle, wonach kreosotirtes Holz selbst den Angriffen des gefürchteten Bohrwurms, Teredo navalis, viele Jahre widerstanden hat; aber es kommen auch Fälle des Mißlingens vor, und zwar in demselben Wasser, wo sich die gut erhaltenen Pfähle befinden. Der Mißerfolg kommt entweder davon, daß der äußere, gut kreosotirte Theil des Holzes von den Zimmerleuten abgebrochen oder abgeschnitten worden ist, so daß der Wurm in das Innere des Holzes hineingelangen konnte, oder dadurch, daß das Holz im feuchten Zustande oder unvollkommen kreosotirt wurde; oder durch Anwendung von zu dünnem, leichtem und flüchtigem Kreosot. Das für Verwendung im Seewasser bestimmte Holz sollte eine stärkere Kreosotirung erhalten, und besser im runden, als im viereckigen Zustande verwendet werden, weil das Kreosot leichter vom Splintholz als vom Kernholz absorbirt wird, und das erstere mithin einen schützenden Ring gegen das Insect bildet (Privatmittheilung von S. B. Boulton).

Kreosotirte Rebpfähle sollen die Phylloxera fernhalten (Polyt. Notizblatt 1886, S. 304); doch bedarf dies noch sehr der Bestätigung.

Längere Zeit ist es streitig gewesen, welche Rolle das Naphtalin im Kreosotöl spielt. Wir wissen, daß dasselbe in großer Menge im Schweröl vorkommt und beim Erkalten der ersten Portion desselben reichlich auskrystallisirt. Seine Menge wird noch dadurch vermehrt, daß auch die des Benzols und seiner

Homologen, sowie des Phenols beraubten Leichtöle, welche ungemein reich an Naphtalin sind, im Laufe der Fabrikation zu dem Schweröl mit zugesetzt werden. Wie die Imprägnirungsanstalt das Kreosot überkommt, ist es häufig ganz breiig von auskrystallisirtem Naphtalin. Bei dem Processe der Imprägnation wird das Oel auf 50° erwärmt, wobei sich das Naphtalin wieder auflöst und erst nach dem Erkalten des imprägnirten Holzes wieder in dessen Innerem, mitten unter den übrigen Bestandtheilen des Oeles, dem coagulirten Eiweiß rc., auskrystallisirt. Man hat nun früher geglaubt, dies thue der Conservirung des Holzes Schaden, etwa dadurch, daß das Naphtalin, welches ja schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdampft, wie es sein intensiver Geruch bezeugt, sich aus dem Holze verflüchtige und in demselben Poren zurücklasse, welche sich mit Feuchtigkeit vollsaugen und Brutstätten mikroskopischer Fäulnißorganismen werden können. Daher haben verschiedene Imprägnirungsanstalten den Naphtalingehalt des Kreosotöles auf ein Minimum beschränkt, welches dem Theerdestillateur große Unbequemlichkeit verursacht, namentlich früher, wo man so gut wie gar keinen anderen Abzug für das Naphtalin hatte. Selbst jetzt wird von diesem Körper noch immer weit mehr (im rohen Zustande) producirt als consumirt.

Es scheint aber, als ob jene Furcht der Imprägnirungsanstalten vor dem Naphtalin ganz unbegründet sei. Erstens ist das Naphtalin an sich unzweifelhaft ebenfalls ein Desinfectionsmittel, und wirkt hinderlich auf die Entwickelung niederer Organismen ein. Zweitens, wie aus einer Untersuchung von C. Meymott Tidy[1]) hervorgeht, welche speciell für diesen Zweck angestellt wurde, ist der Verlust durch Verdampfung des Naphtalins nicht nur ein sehr geringer, sondern findet auch fast ausschließlich in den ersten Tagen nach der Herausnahme des Holzes aus den Imprägnirungsapparaten statt. In den ersten 1 bis 2 Tagen verdampft allerdings etwas Naphtalin von der äußersten Oberfläche des Holzes, dann aber zeigt sich gar kein Gewichtsverlust mehr und das Innere bleibt ganz unverändert. Nach Tidy nützt das Naphtalin sowohl in chemischer als physikalischer Beziehung, thut keinesfalls irgend welchen Schaden, und die Stipulation, daß das Kreosotiröl davon befreit sein solle, scheint eine ganz unnöthige.

Wie abweichend die Anforderungen verschiedener Imprägnirungsanstalten in Beziehung auf die Eigenschaften des Kreosotöles sind, geht am besten aus folgender Zusammenstellung hervor:

---

[1]) Enthalten in einem speciellen Gutachten, das dem Verfasser von Tidy selbst handschriftlich zur Disposition gestellt worden und auch im Folgenden wesentlich benutzt worden ist; man vergleiche auch seinen späteren Bericht von 1883.

Specifisches Gewicht	Absatz in der Kälte (Naphtalin)	Gehalt an Theersäuren (Phenolen)	Verhalten beim Destilliren	Flüssigkeit in der Wärme	Sonstige Erfordernisse	Specification von
1,044 bis 1,055 bei 15,5°, aber möglichst nahe an 1,050	Soll bei 4,5° kein Naphtalin absetzen	5 Proc. rohe Carbolsäure und andere Theersäuren	Soll bei 600° F. (= 315° C.) nicht unter 90 Proc. abgeben	—	—	Letheby (früher in England viel angenommen)
1,045 bis 1,055 bei 15,5°	Soll bei 4,5° höchstens 30 Proc. Absatz geben	10 Proc. Säuren, davon 5 Proc. rohe Carbolsäure	Wie oben [1])	—	—	Great Western Railway Company
1,030 bei 35° C.	—	8 Proc. d'acide phénique	—	Soll bei 35° C. vollständig flüssig sein	—	Chemin de fer de l'Est (Frankreich)
—	—	5 Proc. d'acide phénique	—	—	Soll von „erster Qualität“ sein	Chemin de fer de l'Ouest (Frankreich)
—	Nicht über 30 Proc. Absatz; Temperatur nicht angegeben	—	Ein Drittel soll bei 200 bis 250°, zwei Drittel über 250° destilliren	—	—	Chemin de fer de l'Etat Belges

[1]) Ist 1882 fallen gelassen worden.

Folgende Tabelle [1]) zeigt den allgemeinen Charakter der wichtigsten englischen Kreosotsorten. Die Proben A. bestanden aus dem ungetrennten Oel, während bei den Proben B. (aus der Fabrik in Beckton) ein Theil des Grünöls und Naphtalins weggenommen war, weshalb sie etwas flüchtiger und reicher an Phenolen sind; diese schmolzen zwischen 33 und $36^1/_2{}^0$, und trübten sich beim Abkühlen zwischen 31 und 28^0. Die Muster C. waren „Provinzialöle", alle bei 32^0 ganz flüssig, manche schon bei $15^1/_2{}^0$. Das Muster mit 72 Proc. Destillat und 13,5 Theersäuren stammte von einer speciellen Behandlung. Die hier analysirten Provinzialöle waren übrigens entschieden reicher an Theersäuren als es der Durchschnitt ist.

	Specif. Gew. bei 32^0	Destillat bis 315^0 Proc.	Theersäuren Proc. des Destillats
A. Schwere Londoner Oele: Maximum . .	1,075	79	8,0
Minimum . .	1,048	60	3,0
Durchschnitt von 20 Proben . .	1,0588	71,5	5,6
B. Oele von Beckton: Maximum . .	—	91	10,2
Minimum . .	—	78	8,2
Durchschnitt von 20 Proben . .	—	82,8	9,15
C. Englische Provinzöle: Maximum . .	1,056	90	24,0
Minimum . .	1,024	72	13,5
Durchschnitt von 18 Proben . .	1,0335	81,8	18,6

Die Londoner und überhaupt die aus Theer von Newcastler Kohle gemachten Schweröle sind meist am reichsten an Naphtalin und hoch siedenden Substanzen und ärmer an Theersäuren. Die „Provinzöle" aus Mittelengland sind leichter, dünner, flüchtiger, ärmer an Naphtalin und reicher an Theersäuren. Die schottischen, großentheils von Cannelkohle stammenden Oele sind noch dünner und flüchtiger, und zuweilen leichter als Wasser.

Der gegenwärtige Stand der wichtigen Frage, welches die beste Beschaffenheit von Steinkohlentheeröl zu Kreosotirungszwecken ist, wird sehr klar durch die nun folgenden Auseinandersetzungen beleuchtet, welche ich Herrn Boulton (Mitbesitzer der größten Imprägniranstalt der Welt) verdanke.

„So lange die Ansicht der Wissenschaft über die Ursache der Fäulniß nicht festgestellt war, mußte die Auswahl der zu ihrer künstlichen Verhütung dienenden Stoffe nothwendiger Weise mehr oder minder durch Tasten geschehen. Liebig's Theorie der Eremacausis war wissenschaftlicher als viele der früheren Versuche,

[1]) Aus Allen's Commercial Organic analysis, 2. Aufl., II, 555.

die Aufgabe zu lösen, aber sie widersprach der Ansicht, daß Gährung und Fäulniß oder Verwesung thierischer und pflanzlicher Materie durch lebende Wesen verursacht würden. Er glaubte, daß die Zersetzungsvorgänge durch die Anwendung verschiedener Stoffe verhütet werden könnten. Aber seine Theorie giebt keine Erklärung der Wirkungsart jener Gegenmittel und mithin keinen sicheren Führer für ihre Auswahl."

„Zu Liebig's Theorie gesellte sich auf diesem oder jenem Wege der herrschende Glaube, daß die Fäulniß thierischer oder pflanzlicher Gewebe durch die Coagulirung des in ihnen enthaltenen Eiweißes anhaltend verhindert werden könnte."

„Aber die Frage wurde in ein ganz anderes Licht durch das Aufkommen der neuen Fermenttheorie gerückt. Nach dieser, wie sie durch Pasteur klar hingestellt worden ist, treten die Erscheinungen des organischen Zerfalls nicht auf ohne die Gegenwart lebender (mikroskopischer) Keime, und sind diese Lebewesen die wirklichen Träger der Zersetzungsprocesse. Außerdem sind die verschiedenen Arten der Gährung, die wir kennen, mit Bestimmtheit auf die Wirkung bestimmter Lebewesen zurückgeführt worden, von denen jedes erkannt, fortgepflanzt und zur Hervorbringung seiner speciellen Art von Gährung benutzt werden kann, also für Essig, Bier, Wein u. s. f. Andere Lebewesen, welche bei lebenden Thieren Krankheitserscheinungen hervorrufen, sind entdeckt worden und ihre Fortpflanzungs- und Angriffsmethoden sind der Gegenstand von überaus interessanten Nachforschungen geworden."

„Endlich haben wir also jetzt bestimmte und vertrauenswerthe Anzeichen für das Wesen der Substanzen, welche zur Verzögerung oder Aufhebung organischen Zerfalls angewendet werden sollten. Diese Gegenmittel müssen fäulnißwidrig (antiseptisch) sein, d. h. sie müssen entweder die feindlichen Lebewesen tödten können oder aber die zu schützenden Körper mit einer solchen Hülle umgeben, daß die Entwickelung jener Zerstörungsträger verhütet wird. Man kann sie nach diesen beiden Eigenschaften als „keimtödtende" und „keimausschließende" benennen."

„Was ist inzwischen aus der Eiweiß-Coagulirungstheorie geworden? In Wirklichkeit verhindert die vollkommenste Gerinnung durch Hitze nicht die Zersetzung des Eiweißes. Ein hartgesottenes Ei wird, wenn es dem Wetter ausgesetzt ist, in kurzer Zeit eine faulende Masse sein. Die Versuche von Boillat in Nencki's Laboratorium in Bern zeigen, daß auch dann, wenn Eiweiß durch die kräftigsten Antiseptica coagulirt worden ist, der Schutz gegen Fäulniß nicht bleibend ist. Albuminate, die mit Lösungen von Chlorzink, Kupfervitriol, Sublimat und Carbolsäure gebildet worden waren, wurden darauf mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt. Alle Albuminate entwickelten dabei Mikroorganismen in Zeiträumen, welche von 2 bis 45 Tagen schwankten und alle faulten in 6 bis 60 Tagen, was zeigt, daß an sich in Wasser lösliche oder an der Luft flüchtige Antiseptica durch die Wirkung des Wassers oder der Luft aus ihren Albuminaten entfernt werden. Am längsten hielt die Wirkung vor bei Sublimat, am kürzesten bei Carbolsäure, welche aus ihrem Albuminat durch Wasser vollkommen ausgewaschen wurde; das damit behandelte Eiweiß begann nach 48 Stunden sich zu zersetzen."

„Diese Resultate, welche in vollkommener Uebereinstimmung mit einer Masse von durch vieljährige praktische Erfahrung angehäuften Thatsachen stehen, werfen weiteres Licht auf die Wahl von fäulnißverhindernden Mitteln. Wo man sofortige und nicht permanente Wirkungen für Wundbehandlung, für die Desinfection von Krankenzimmern und für hygienische Zwecke im Allgemeinen braucht, ist die Löslichkeit und die Flüchtigkeit der fäulnißwidrigen Mittel oft eher ein Vortheil. Aber für das der Luft und der Feuchtigkeit ausgesetzte Holz muß man augenscheinlich kein Vertrauen auf die Coagulationstheorie setzen."

„Aus diesem Grunde sind verschiedene Holzconservirungsverfahren, welche auf der Anwendung von Metallsalzen beruhen und Dank ihrem Erfolge nach kurzer Probezeit bedeutende Beliebtheit erlangt hatten, nach längerer Erfahrung in den Hintergrund getreten. Aus demselben Grunde sind ölige oder bituminöse Antiseptica bei der Verwendung für Holz anhaltender erfolgreich befunden worden, da sie der Feuchtigkeit widerstehen und die Poren des Holzes mit solchen Substanzen ausfüllen, welche der Entwickelung zerstörender Organismen feindlich sind."

„Hierbei wiederum haben verschiedene Oele, wie Petroleum u. a., keinen Erfolg gehabt, in Folge ihrer Flüchtigkeit. Mit Bezug auf die Kreosotöle, welche von allen für die Conservirung von Holz angewendeten Mitteln den größten Erfolg aufzuweisen haben, werden wir finden, daß die in den obigen Bemerkungen zusammengefaßten Erfahrungen besonders auf die verschiedenen Körper anwendbar sind, welche in den Steinkohlentheerdestillaten vorkommen, und Schlüsse auf ihren relativen Werth zu ziehen gestatten."

„Vom Jahre 1838 bis 1860 hatten die Kreosotöle großen praktischen Erfolg, ohne daß man irgend erhebliche chemische Untersuchungen mit ihnen angestellt hätte, und bis 1865 war es nicht üblich, irgend welche Form der Analyse bei Kreosotausschreibungen vorzuschreiben. Aber als der Werth der Carbolsäure erkannt zu werden anfing, war es kein Wunder, daß sie eine Zeit lang als der wichtigste Factor für den Erfolg der Kreosotöle betrachtet wurde, um so mehr als die schwereren Theile dieser Oele nur wenig studirt worden waren und für die Holzconservirung als „unthätig" (inert) gehalten wurden. Aber spätere und gründlichere Untersuchungen einer großen Anzahl von Chemikern ersten Ranges haben diese Ansichten geändert. Man weiß, daß Carbolsäure an der Luft sich schnell verflüchtigt und in Wasser löslich ist. Ihre antiseptische Wirkung ist schnell, aber ihre Verbindungen mit pflanzlicher und thierischer Materie sind nicht beständig, so daß beim Aussetzen an die Luft ihr schützender Einfluß bald aufhört. Man hat gefunden (s. o.), daß sie durch Wasser aus dem durch sie coagulirten Eiweiß ausgezogen wird, worauf das Eiweiß in Fäulniß übergeht. Koch hat gefunden, daß ihre Auflösung in Oelen gar keine antiseptische Wirkung zeigt."

„Carbolsäure ist in den leichteren und flüchtigeren Theilen des Kreosotöls enthalten, also in den früheren Destillaten aus den Theerblasen. Andererseits hat man nun den Werth der schwereren, später kommenden Destillate erkannt. Diese sind natürlich schwerer flüchtig; sie sind der Wirkung des Wassers unzugänglich und enthalten eine Zahl von werthvollen fäulnißwidrigen Stoffen, wie Acridin, Cryptidin ꝛc. Sie enthalten auch Theersäuren oder Homologe derselben,

welche weniger flüchtig und weniger wasserlöslich als Carbolsäure und Kresylsäure sind."

„Was das Naphtalin betrifft, das in vielen Arten von Kreosotöl in großer Menge vorkommt, so weiß man jetzt, daß es ein äußerst werthvolles Antisepticum ist, zwar im ersten Augenblicke weniger energisch als Carbolsäure, aber viel weniger flüchtig. Da es bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, so hat man zuweilen geglaubt, daß es dem Eindringen des Oels in das Holz hinderlich sei. Aber da jetzt alle richtig geleiteten Imprägnirungen mit Kreosot bei mindestens 50° stattfinden, so wird das Naphtalin hierbei vollkommen verflüssigt und kann aufs Leichteste vollständig injicirt werden. Die nachträgliche Erstarrung in den Poren des Holzes wirkt dahin, das Ausschwitzen der flüssigen Theile des Oels und das Eindringen von Wasser und Mikroorganismen zu verhindern."

„Praktische Versuche mit Werkholz und eine langjährige Erfahrung bestätigen die eben erwähnten Ergebnisse chemischer Untersuchungen vollkommen. Einige der wichtigsten Antiseptica haben sich nicht als die dauerhaftesten Holzconservirungsmittel erwiesen. Sublimat z. B. giebt lange nicht so bleibende Resultate als die schweren Theeröle, und nützt durchaus nichts bei der Anwendung von Holz unter Wasser. Mit Bezug auf die Kreosotöle selbst hat die Erfahrung Folgendes ergeben:

1) Carbolsäure wird aus den Kreosotölen durch öfteres Waschen mit Wasser entfernt.

2) Wenn Holz mit Kreosotölen, die Carbolsäure enthalten, imprägnirt wird, so verschwindet die letztere stets, gewöhnlich innerhalb eines Jahres.

3) Zahlreiche Posten von Kreosotöl wurden der leichteren Theile, welche alle Carbolsäure enthalten, beraubt und die carbolsäurefreien schweren Oele zurückgelassen. Hobelspäne wurden mit beiden Arten von Oel getrennt imprägnirt und während mehrerer Jahre fäulnißbefördernden Einflüssen ausgesetzt. Die mit den schwersten Oelen behandelten Späne wurden stets vollkommen gesund befunden, während die mit den leichtesten, also carbolsäurereichsten, Oelen behandelten faulten.

4) Zahlreiche Proben von kreosotirtem Holz, welche vollkommen gesund befunden worden waren, nachdem sie 16 bis 32 Jahre lang als Bahnschwellen, Zaunpfähle u. dgl. Dienst geleistet hatten, wurden zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Chemikern sorgfältig analysirt. In allen Fällen wurde keine Carbolsäure, oder doch nur unendlich kleine, praktisch unbedeutende Spuren davon gefunden. Aber in dem gesund gebliebenen Holze findet man stets die schwereren und weniger flüchtigen Theile des Oels, wovon das meiste nicht unter 300° destillirt. In vielen Proben fand sich Acridin und Cryptidin vor, und in den meisten Naphtalin; zuweilen in bedeutender Menge."

„Fast alles, was soeben von Carbolsäure ausgesagt worden ist, findet auch auf Kresylsäure Anwendung, ausgenommen, daß letztere etwas weniger flüchtig als erstere ist."

„Mithin deuten die chemische Untersuchung und die praktische Erfahrung in gleicher Weise darauf hin, daß man Antiseptica je nach den besonderen Umständen, unter denen sie angewendet werden sollen, auswählen solle. Man imprägnirt

Werkholz, damit dieses, wenn es der Luft und dem Wasser ausgesetzt ist, sich viele Jahre conserviren solle. Folglich dürfen augenscheinlich die für diesen Specialzweck gewählten Antiseptica weder bei gewöhnlicher Temperatur leicht flüchtig, noch in Wasser löslich sein."

Boulton's Ansichten stimmen im Wesentlichen überein mit denen, welche in dem folgenden (ausführlich wiedergegebenen) Bericht von Dr. C. M. Tidy über die beste für Kreosotirung geeignete Art von Kreosotöl (an die Direction der Gas Light & Coke Company, August 1883) enthalten sind.

Die Vortheile des Kreosotirungsprocesses sind, nach ihrer Wichtigkeit geordnet, die drei folgenden:

1) Physikalische Wirkung. Die Ausfüllung der Poren bewirkt eine sehr vermehrte Festigkeit, indem die ganze Masse des Holzes in einen mehr oder minder massiven Block verwandelt wird. Außerdem ist diese physikalische Wirkung dadurch von Wichtigkeit, daß die Feuchtigkeit später abgehalten wird.

2) Physiologische Wirkung. Der Geruch des Kreosots verhindert, daß mikroskopische Organismen, welche auf das Holz zerstörend einwirken, sich darin entwickeln. Diese toxische Wirkung muß eine analoge sein, wie die der sonst zur Conservirung von Holz angewendeten Metallsalze; das Kreosotöl ist diesen aber dadurch überlegen, daß es einen starken Geruch besitzt, welcher den meisten niederen Thieren widerwärtig ist. Es ist übrigens zu bedenken, daß alle Bestandtheile des Steinkohlentheers, nicht nur die Phenole, diesen theerigen Geruch besitzen.

3) Chemische Wirkung. Die Theersäuren (Phenole) sind nicht nur Antiseptica, sondern besitzen auch das Vermögen, Eiweiß zu coaguliren. Diese Wirkung spielt nach Tidy eine wichtige Rolle in der Conservirung des Holzes.

Es kommt nun darauf an, 1) auf welchen Bestandtheilen der Werth des Kreosotöls hauptsächlich beruht; 2) ob im Kreosotöl Stoffe vorkommen, die nicht nur unnütz sind, sondern auch die Wirkung der nützlichen Bestandtheile verringern. Die erste Frage ist speciell wichtig in England, wo man zwei Classen von Kreosot unterscheidet: Londoner Kreosot, zu dem auch das übrige in Südengland gewonnene, aus Newcastler Kohle erzeugte Kreosot gehört; dasselbe enthält viel Naphtalin und weniger als 10 Proc. Phenole, außerdem sehr viel von den schwereren, bei 300° C. noch nicht siedenden Oelen; und das Provinz-Kreosot, von geringerem specifischen Gewichte, flüssiger, mit weniger Naphtalin und weniger hochsiedenden Oelen, aber mit mehr Theersäuren (Phenolen) als das Londoner. Da es nun eine wichtige Frage ist, welches von diesen beiden Kreosoten sich besser zum Imprägniren eignet, so war der relative Werth der hochsiedenden Oele, des Naphtalins und der Theersäuren für diesen Zweck zu untersuchen. Die Theersäuren coaguliren zunächst das Eiweiß des Zellsaftes, welches sich mit dem Naphtalin mischt und mit diesem und den Schwerölen zusammen in den Poren des Holzes einen festen Brei bildet, wie es auch die mikroskopische Untersuchung zeigt. Der Erfolg des Processes wird hierdurch jedenfalls gefördert: aber schon 2 bis 3 Proc. Theersäuren im Kreosotöl würden zur Coagulirung des Eiweißes mehr als genügen. Was darüber hinausgeht, ist vielleicht

nicht unnütz, aber es ist eine bemerkenswerthe, von Tidy immer und immer wieder constatirte Thatsache, daß in seit längerer Zeit, sage einem Jahre, kreosotirtem Holz wenig oder keine Theersäuren nachzuweisen sind, was mit den Untersuchungen von Greville Williams übereinstimmt. Tidy, welcher früher den Hauptwerth auf die Theersäuren legte, hat sich daher zu der Ansicht bekehrt, daß ihr Werth weit überschätzt worden ist, und daß nicht mehr Carbolsäure im Kreosot vorhanden zu sein braucht, als zur Coagulirung des Eiweißes hinreicht. Dagegen hält Tidy die Rolle des Naphtalins für eine höchst wichtige, weil es, obwohl als Antisepticum den Theersäuren nachstehend, die Poren des Holzes ausfüllen hilft. Man hat zwar eingeworfen, daß das Naphtalin sich in der Tropenhitze Indiens verflüchtigen müsse. Aber directe Versuche zeigten, daß der Gewichtsverlust bei einer Temperatur von 65,5° nur in den ersten 24 Stunden ziemlich erheblich, am zweiten Tage gering und von da ab fast Null war. Beim wiederholten Abhobeln der äußeren Schichten wiederholten sich diese Vorgänge stets in derselben Weise, was beweist, daß die Verflüchtigung des Naphtalins nur ganz an der Oberfläche vor sich geht, während in den tieferen Schichten das Naphtalin durch die innige Vermischung mit dem coagulirten Albumin fixirt bleibt. Für die Annahme, daß das Naphtalin eine gute Wirkung ausübt, spricht auch der Umstand, daß in den ersten 12 Jahren der Einführung des Kreosotirens in Indien nur das schwere Londoner Kreosot gebraucht wurde, und daß die damals imprägnirten Schwellen sich sehr gut gehalten haben, während über die später mit dünnerem Provinz-Kreosot behandelten Schwellen Klagen eingelaufen sind. Ganz besonderen Werth aber glaubt Tidy auf die schwersten im Kreosot vorhandenen, d. h. die über 300° destillirenden Oele legen zu müssen, welche antiseptische Wirkung haben und sich sehr schwer verflüchtigen. Auf Obiges hat er nun eine Vorschrift für die Beschaffenheit von Kreosot gegründet, welche er im Jahre 1885 noch weiter verbessert hat und die wir nun mittheilen, als maßgebend für die Londoner Fabriken.

Tidy's Vorschriften für Kreosot (1885).

1) Das Kreosot soll bei einer Temperatur von 38° vollkommen flüssig sein und beim Abkühlen kein Absatz entstehen, ehe das Thermometer 35° anzeigt.

2) Es soll mindestens 25 Proc. Bestandtheile enthalten, welche bei 316° nicht überdestilliren.

3) Nach dem unten zu beschreibenden Analysirverfahren soll es insgesammt 8 Proc. Theersäuren enthalten.

4) Es soll keine Beimischung von Knochenöl, Schieferöl oder anderen nicht aus Steinkohlentheer stammenden Stoffen enthalten, und die ersten 25 Proc., welche bei der Destillation übergehen, sollen ein größeres specifisches Gewicht als das Wasser haben.

Tidy's Verfahren zur Bestimmung der Theersäuren.

100 ccm des gut gemischten Kreosots werden bei 316° destillirt, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat wird in einer Flasche mit gutem Glasstopfen gut aufgeschüttelt mit 30 ccm Natronlauge von 1,2 specif. Gew., die Mischung erwärmt, der Stopfen wieder aufgesetzt und wieder eine Minute lang gut geschüttelt. Dann gießt man die Mischung in einen Scheidetrichter (Fig. 98) und zieht die Natronlauge ab. Das Kreosot wird in derselben Weise ein zweites und drittes Mal mit Natronlauge erwärmt, doch werden hierfür nur je 20 ccm Natronlauge verwendet. Die drei Lösungen werden nun vermischt und nach dem Abkühlen beigemischte Oeltröpfchen durch einen Scheidetrichter entfernt. Hierauf wird die Lösung gründlich gekocht, um die letzten Spuren von aufgelöstem Kreosot zu entfernen. Dann läßt man abkühlen und setzt verdünnte Schwefelsäure (1 Säure auf 3 Wasser) zu, wovon etwa 35 ccm genügen werden, bis Lackmus eben geröthet wird. Hierauf gießt man alles in einen Scheidetrichter, läßt es bis zur völligen Abkühlung stehen, und trennt die Theersäuren von der wässerigen Lösung. Nun löst man die Theersäuren in 20 ccm der Natronlauge von 1,2 und 10 ccm Wasser, kocht und filtrirt durch Asbest. Der Asbestpfropf wird mit nicht über 5 ccm siedendem Wasser nachgewaschen, und die Lösung in einem graduirten 100 ccm-Cylinder völlig abkühlen gelassen. Sie wird dann mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eben angesäuert, wozu 10 ccm genügen werden. Nun läßt man wieder zwei Stunden zur völligen Abkühlung stehen und liest die Procente von Theersäuren ab.

Fig. 98.

Verfahren zur Bestimmung der Menge des Destillats.

Man operirt in einer Retorte mit eingesetztem Thermometer und mit directer Erhitzung durch einen Bunsen-Brenner. Die Hitze wird allmälig auf 316° gesteigert und bei dieser Temperatur erhalten, bis nichts mehr übergeht. Die Destillation der 100 ccm sollte nicht über eine halbe Stunde dauern.

Obiges hat Tidy auch gegenüber den Ausstellungen Voelcker's in allen Stücken aufrecht erhalten, und giebt im Folgenden noch Gründe für einige Einzelheiten in obigen Vorschriften. Er hat eine Vorschrift über das specifische Gewicht des Kreosots ausgelassen, weil man dieses bei einer solchen Substanz bei normaler Temperatur weder mit dem Pyknometer noch mit dem Aräometer bestimmen kann (siehe jedoch unten Abel's Vorschrift). Die Klausel 2) hat er eingeführt, weil er gerade die hochsiedenden Oele für sehr wichtig hält. Für die Bestimmung der Theersäuren müsse man ganz ins Einzelne gehende Vorschriften

geben, weil schon kleine Unterschiede in der Stärke der Lösungen und der Manipulation bedeutenden Einfluß auf das Ergebniß haben. Eine Trennung der Carbolsäure von den anderen Theersäuren hat er aufgegeben, weil er nach vielfachen Versuchen kein brauchbares Verfahren hierfür finden konnte, und im Uebrigen glaubt, daß alle Theersäuren gleiche desinficirende Kraft besitzen.

Zum Beschluß wollen wir auch noch die von einer anderen englischen Autorität, Sir F. Abel, am 2. Januar 1884 aufgestellten und zum Theil der in Geltung stehenden Vorschriften über Kreosotöl anführen:

„Die Kreosotirflüssigkeit soll aus dem schweren, bei der Destillation von Steinkohlentheer erhaltenen Oel bestehen, und zwar aus dem Theile des Destillates, welches zwischen 176° und 405° C. übergeht. Sie soll keine Beimischung von anderweitigen Oelen oder anderen Substanzen enthalten; ebenso nicht unter 20 und nicht über 30 Proc. Bestandtheile, welche bei einer Temperatur von 316° noch nicht übergehen. Sie darf bei der unten zu beschreibenden Probe nicht unter 9 Vol.-Proc. Theersäuren ergeben. Sie muß bei einer Temperatur von 38° vollkommen flüssig sein und darf bei der Abkühlung kein Zeichen von irgend welchem Absatz bis zu $32^1/_2$° geben. Ihr specifisches Gewicht bei einer Temperatur von $32^1/_2$° soll nicht unter 1,035 und nicht über 1,065 sein, verglichen mit Wasser von 15,5°. — Folgendes ist Abel's Vorschrift zur analytischen Untersuchung: Das Oel wird nöthigenfalls so weit erwärmt, bis es vollständig flüssig ist. Man entnimmt dann 100 ccm und destillirt es in einer Glasretorte, bis die Temperatur von 316° erreicht ist. Das Thermometer muß in der Retorte so angebracht sein, daß zu Anfang sein Gefäß völlig in dem Oele eingetaucht ist, aber den Boden der Retorte nicht berührt. Das Destillat wird in einer 200 ccm-Flasche mit Glasstopfen aufgefangen. Man mischt es mit 20 ccm Natronlauge von 1,21 specif. Gew. und schüttelt es von Zeit zu Zeit, mindestens drei Stunden lang. Hierauf gießt man die Mischung in eine Glashahnbürette, in welche man vorher einige Tropfen Natronlauge gegossen hatte, um die Verengerung über dem Hahn anzufüllen. Die Bürette läßt man nun 12 Stunden an einem hinlänglich warmen Orte stehen, um ihren Inhalt ganz flüssig zu erhalten. Man wird dann finden, daß die Lauge mit den Theersäuren sich von den anderen Theilen des Kreosotöls abgeschieden hat, und zwar im unteren Theile der Bürette; sie wird jetzt in einen 100 ccm fassenden Glaskolben abgelassen, welcher einen langen, in Cubikcentimeter eingetheilten Hals besitzt, der die später abgeschiedenen Theersäuren fassen kann. Die nicht von der Natronlauge angegriffene Flüssigkeit wird aus der Bürette in die erste Flasche zurückgeschüttet, 10 ccm frische Natronlauge zugesetzt und die Mischung wiederum wie vorher behandelt. Die Lauge von dieser zweiten Behandlung wird zu der ersten, in dem langhalsigen Kolben enthaltenen gesetzt. Nun setzt man allmälig verdünnte Schwefelsäure (1 Säure + 3 Wasser) zu, bis eine ganz schwach saure Reaction eintritt, wobei der Kolben kühl gehalten wird. Dann gießt man so viel Quecksilber in den Kolben, daß alle abgeschiedenen Theersäuren in seinen eingetheilten Hals hinaufgetrieben werden, und liest dort ihr Volumen ab. — Wenn das Kreosotöl ungewöhnlich dickflüssig ist, so wird man es vielleicht einer vorläufigen Destillation unterwerfen müssen, die man wie

oben beschrieben ausführt, aber ohne Thermometer, indem man fortfährt zu destilliren, bis nichts mehr übergeht.

Wie man sieht, stimmen Abel's Vorschriften mit denen von Tidy im Wesentlichen überein. Ich halte die letztere für besser, weil sie das Wegkochen der stets vorhandenen Kohlenwasserstoffe aus der alkalischen Lösung der Phenole in sich begreift. Praktisch wird kein großer Unterschied sein, weil Tidy nur 8 Proc., Abel aber 9 Proc. „Theersäuren" verlangt, in welchen letzteren dann eben jene Verunreinigung noch enthalten ist. Die frühere Forderung Abel's, eine Trennung der Carbolsäure von der Kresylsäure durch fractionirte Destillation vorzunehmen, welches Verfahren ich in meinem Werke von 1882 (S. 195) als „völlig unzuverlässig" bezeichnet und daher fortzulassen empfohlen hatte, ist in seiner neueren Vorschrift fortgefallen.

In den Fabriken begnügt man sich meist mit einfacheren Proben. Das specifische Gewicht wird bei 32° mit dem Aräometer, oder auch bei 15° mit dem Pyknometer bestimmt, indem man letzteres mit dem erwärmten Oele füllt und nach der Abkühlung auf 15° den Stopfen fest eindrückt.

Den Verflüssigungs- und Erstarrungspunkt bestimmt man im Probirröhrchen mit eingesenktem Thermometer, am besten im Wasserbade. Das Destillat bis 315° bestimmt man in kleinen Retorten mit nackter Gasflamme, wobei das Thermometer fast auf den Boden reicht, und die Destillation etwa 1/2 Stunde dauert. Die Theersäuren bestimmt man im Destillat durch zweimalige Behandlung mit Natronlauge von 1,21 in der Wärme, sonst wie oben.

Wollte man die basischen Bestandtheile bestimmen, so müßte man nach S. 138 verfahren.

Versendung des Schweröls.

Hierzu verwendet man in kleinem Maßstabe hölzerne Fässer, welche freilich dem Lecken sehr unterworfen sind, wenn sie nicht mit Leimlösung ausgeschwenkt waren. In größerem Maßstabe dienen dazu genau dieselben Einrichtungen, wie für den Theer selbst, nämlich für den Eisenbahnverkehr Plateauwagen mit cylinderförmigen oder rechteckigen, aus Kesselblech genieteten Behältern, welche etwa 8 bis 9 Tonnen fassen, für den Fluß- und Canalbetrieb Boote, deren größter Theil zu einem Reservoir hergerichtet ist.

Neuntes Capitel.

Carbolsäure und Naphtalin.

Carbolsäure (Phenol).

Schon in meiner „Destillation des Steinkohlentheers“ von 1867 (S. 72) ist es bemerkt, daß man zweckmäßig nicht das ganze Leichtöl auf Carbolsäure behandle, sondern nur die letzte Portion desselben, etwa vom specif. Gew. 0,980 oder 0,990 bis 1,000. Seitdem ist nicht nur die Nachfrage nach Carbolsäure immer mehr gestiegen, sondern ist auch eine solche nach Naphtalin in erheblicherem Maße entstanden. Es richten daher wohl alle besseren Fabriken ihre Destillation so ein, daß sie eine Fraction bekommen, welche zwischen den hauptsächlich auf leichte Kohlenwasserstoffe zu verwerthenden und den Schwerölen mitten inne steht und besonders reich an Phenolen und Naphtalin ist. Wir haben freilich S. 201 und 206 ff. gesehen, daß man hierbei nicht überall nach denselben Principien verfährt, und die hier in Rede kommende Fraction der Theeröle wird daher in verschiedenen Fabriken recht abweichende Zusammensetzung haben. Das macht aber keinen Unterschied in der Art und Weise, wie man dieselbe behandeln muß, um sie bestens zu verwerthen, und wir wenden uns nun zu einer Beschreibung ihrer Verarbeitung.

Das Princip derselben ist einfach dieses: daß man das Oel mit Natronlauge behandelt, welche die Phenole (Theersäuren) auflöst; diese Lösung wird durch Mineralsäuren zersetzt und auf Carbolsäure verarbeitet; das von der alkalischen Lauge getrennte Oel aber wird noch einmal destillirt und liefert neben anderen Producten auch Naphtalin. Je nachdem man die Fraction früher oder später begonnen hat, wird dabei noch auf Benzolhomologe Rücksicht zu nehmen sein oder nicht. Die wie oben gewonnene rohe Carbolsäure wird theils in diesem Zustande zur Desinfection ꝛc. gebraucht, theils an Fabriken abgegeben, welche dieselbe auf reines krystallisirtes Phenol und Nebenproducte verarbeiten.

Folgendes ist das ursprüngliche Verfahren zur Darstellung von reinem Phenol von Laurent[1]), welches in seinen Grundzügen noch heute angewendet wird. Man behandelt den bei 150 bis 200° überdestillirenden Theil des Steinkohlentheeröls mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Aetzkali oder Aetznatron, setzt noch pulverförmiges Aetzkali oder Aetznatron zu und rührt heftig

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 3, 95.

um. [Gerade in diesem Punkte, d. h. dem Zusatz von festem Alkali, verfährt man jetzt ganz abweichend; vermuthlich kam damals (1831) im Theer lange nicht so viel Naphtalin vor, weil man die (eisernen) Gasretorten lange nicht so hoch wie jetzt die thönernen erhitzte; auch arbeitete Laurent mit einer verhältnißmäßig niedrigen, also naphtalinärmeren Fraction.] Das Oel gesteht zu einem krystallinischen Brei; man decantirt den flüssigen Theil und löst den festen in warmem Wasser auf. Es bilden sich dann zwei Schichten, eine leichte, ölige, die man entfernt, und eine schwere, wässerige, die man mit Schwefelsäure oder Salzsäure sättigt. Auf der sauren Flüssigkeit schwimmt dann ein Oel, das man zuerst mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, und dann fractionirter Destillation unterwirft. Man erhält so leicht eine weiße, ölige Substanz, welche beim langsamen Erkalten schöne Krystalle giebt.

Man hat Laurent's Verfahren dadurch billiger zu machen gesucht, daß man statt des Kalis oder Natrons Kalkmilch anwendet, das Ganze zum Kochen bringt und sehr stark umrührt. Beim Absitzen kommen dann die neutralen Oele an die Oberfläche und werden durch Decantation entfernt; der kalkige Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt und giebt das Phenol. — In dieser einfachen und billigen Form giebt das Verfahren aber keine brauchbaren Resultate und man ist allgemein zur Behandlung des Carbolöls mit Natronlauge zurückgekehrt, die man nur bedeutend schwächer als Laurent nimmt. Aber unter allen Umständen ist die Darstellung von ganz reiner (krystallisirter) Carbolsäure keineswegs einfach und leicht. Sie soll zuerst von Sell in Offenbach[1]) in einigermaßen größerem Maßstabe gemacht worden sein, kam aber jedenfalls erst durch die Bemühungen von Crace Calvert und Charles Lowe in Manchester in wirklich fabrikmäßiger Weise dargestellt in den Handel. Jetzt wird sie auch in deutschen Fabriken in ebenso guter Qualität wie von den englischen dargestellt.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die eigentliche Carbolsäure (C_6H_6O) aus dem eigentlichen Schweröle, d. h. den über 240° destillirenden Fractionen, nicht gut zu gewinnen ist. Zwar enthalten dieselben stets Theersäuren, aber fast nur die höheren Homologe, und diese sind ja auch nach allgemeiner Annahme von großer Wichtigkeit für die conservirende Wirkung des Schweröles bei der Holzimprägnirung (vermuthlich wegen ihrer Schwerlöslichkeit mehr als Carbolsäure und Kresylsäure), so daß man sie gar nicht entfernen sollte. Wir werden daher das Schweröl für diesen Zweck gar nicht mehr berücksichtigen. Wenn man dagegen auf der anderen Seite nicht angefangen hat, das Destillat schon ziemlich früh, mindestens von 170° an, als „Mittelöl“ aufzufangen, so wird man bei der im nächsten Capitel zu beschreibenden Verarbeitung der früher kommenden Leichtöle erhebliche Mengen von stark phenol- und naphtalinhaltigen Rückständen

---

[1]) Interessant ist eine freundliche Mittheilung von Herrn Brönner in Frankfurt a. M., wonach derselbe schon bald nach 1846 sogenanntes wasserhelles Kreosot fabrikmäßig darstellte, welches ihm häufig zur Disposition gestellt wurde, weil dasselbe im Winter zu einer krystallinischen Masse (von Carbolsäure) erstarrte! Dies geschah natürlich in Folge der Verwechselung mit dem wirklichen Kreosot aus Buchenholztheer (S. 121), welches freilich nie in fester Form auftritt.

bekommen, welche man zu dem „Carbolöl“ setzt und dieses dadurch dem „Mittelöl“ der anderen Fabrik an Qualität ungefähr gleich macht.

Als Beispiele für die Zusammensetzung eines Mittelöles seien folgende angeführt [1]):

	I.	II.
Destillirend bei 100°	0	0
„ „ 100 bis 180° . . .	14,1	9,2
„ „ 180 „ 200° . . .	41,5	35,2
„ „ 200 „ 250° . . .	38,7	19,2

Watson Smith giebt folgende Resultate für die „Leichtöle“ (in der That Mittelöle) aus dem auf Seite 232 erwähnten Theer aus Wigan-Cannel-Kohle:

	Nr. I (1,000)	Nr. II (1,1019)
Destillirend unter 170° . .	10 Proc.	— Proc.
„ „ 180° . .	5 „	— „
„ „ 190° . .	12 „	5 „
„ „ 200° . .	22 „	24 „
	49 Proc.	29 Proc.

Es wird wohl empfohlen, ein solches Oel vor der Behandlung mit Natronlauge noch einmal zu destilliren, das zwischen 170 bis 210° Siedende als rohes Kreosotöl aufzufangen und den Rückstand zum Schweröl laufen zu lassen. Hierbei würde man aber erheblich an Phenolen verlieren [2]), und es ist vielmehr anzurathen, das ganze Mittelöl mit Natronlauge zu behandeln. Selbst durch Destillation in einer Blase mit Dephlegmator (s. u.) gelingt es keinenfalls, mehr als einen Theil des Naphtalins schon aus dem rohen Oele abzuscheiden, und es ist daher vorzuziehen, die erste Trennungsarbeit der alkalischen Behandlung zuzuweisen. Jedenfalls wird man aber gut thun, das Oel vorher längerer Ruhe zu überlassen, damit so viel Naphtalin wie möglich schon vorher auskrystallisiren kann, was man natürlich entfernt.

Nach E. Waller [3]) verfährt man in Amerika so, daß man das „Leichtöl“ bei Temperaturen von weniger als 177 bis 200° abdestillirt, durch das Destillat Dampf leitet, so lange derselbe noch etwas Oel mitnimmt, das übergehende Oel als „refined coal-tar naphta“ auf Benzol und Toluol verarbeitet und den Rückstand, „naphta tailings“, als Ausgangsmaterial für Phenol benutzt. — Wenn diese kurzen Angaben wirklich das in Amerika gebräuchliche Verarbeitungsverfahren des Leichtöles (incl. Vorlauf) wiedergeben, so kann man demselben nicht den Preis der größten Zweckmäßigkeit zuerkennen.

Man kann zunächst ermitteln, wie viel Natronlauge das zu behandelnde Oel beansprucht. Da es sich hier nicht um eine genaue analytische Bestimmung (welche später beschrieben werden wird), sondern nur um die Ermittelung der Minimalmenge handelt, welche zur Erschöpfung des Oeles erforderlich ist, so genügt eine rohe Prüfung in folgender Art. Man setzt die Natronlauge aus

[1]) Nach Muspratt-Stohmann, 3. Aufl., 6, 1179. [2]) Watson Smith hat mir dies bestätigt. [3]) Chem. News 43, 150.

einer Bürette zu 50 ccm des Oeles, welches sich in einem in 100 ccm getheilten Mischcylinder befindet, in kleinen Portionen zu, wobei man inzwischen immer tüchtig umschüttelt und die Flüssigkeiten durch etwas Ruhe sich trennen läßt. Man findet dann eine dunkelbraune Lösung von carbolsaurem Natron und darunter oder darüber, je nach der Natur des verwendeten Oeles, ungelöstes Oel. Das Volumen des letzteren wird angemerkt, und wenn es sich nach dem nächsten Zusatze nicht mehr verringert zeigt, so weiß man, daß man schon das vorige Mal genug Natronlauge zugegeben hatte. Hieraus berechnet man dann, wie viel Lauge man im Großen zur Erschöpfung der vorliegenden Portion Oel zu verwenden hat.

Aus dem, was früher (S. 126) über das Verhalten des Phenols und Kresols zu Alkalien gesagt worden ist, ersehen wir erstens, daß das Phenol selbst (Carbolsäure) leichter löslich ist, als seine Homologen, also auch einer schwächeren Lauge bedarf; zweitens, daß ein großer Ueberschuß von Natronlauge das Phenol, ein etwas kleinerer das Kresol wieder ausscheiden kann, daß man also in dieser Beziehung sich vorzusehen hat. Immerhin ist der Spielraum noch ein so großer, daß man es in der Regel unterlassen kann, das Oel jedesmal in der eben beschriebenen Weise vorher zu prüfen, weil man im regulären Fabrikbetriebe auf keine sehr auffallende Verschiedenheiten im Gehalte an Phenolen stoßen wird. Wo man aber mit Oelen unbekannter Herkunft zu thun hat, wird man jene Probe immerhin anstellen müssen.

Nach Behrens [1]) beruht ein werthvolles „Geheimniß" in Bezug auf die Fabrikation der krystallisirten Carbolsäure darauf, daß man das Oel nur mit einem solchen Quantum verdünnter Natronlauge behandelt, welches ungenügend ist, um alle Säuren zu lösen; es werde denn die Carbolsäure, als stärkste, zuerst aufgenommen. Wenn überhaupt, wurde diese Reaction wohl kaum bei der ersten Behandlung des Mittelöls (Carbolöls) vorgenommen, gerade weil man dabei ganz im Dunkeln über die nöthige Menge der Natronlauge ist, vermuthlich erst bei der späteren Verarbeitung der rohen Carbolsäure. Diejenigen Theerdestillateure, welche nur rohe Carbolsäure darstellen, also die große Mehrzahl, haben ein Interesse daran, die Phenole möglichst vollständig zu extrahiren, und werden daher obiges Verfahren nicht anwenden.

Die specielle Vorschrift von C. Lowe [2]) (dem ersten Fabrikanten von reiner krystallisirter Carbolsäure) zur Behandlung auf Phenol ist folgende: Von einer Füllung der Theerblase mit 20 Tonnen Theer werden die ersten 200 Gall. (= 900 Liter) als Leichtbenzol abgeschieden, die nächsten 600 Gall. (= 2700 Liter) aber, welche 1,0 bis 1,005 specif. Gew. haben sollen, mit Natronlauge behandelt. Auf jede 200 Gall. (= 900 Liter) nimmt man 30 Gall. (= 135 Liter) Natronlauge von 1,34 specif. Gew., welche vorher auf 150 Gall. (= 675 Liter) verdünnt worden sind (hierdurch muß eine Natronlauge von 1,068 oder circa 6 Proc. NaOH entstehen) und rührt das Oel zwei Stunden mit der Lauge zusammen. Dann läßt man vier Stunden klären, zieht die alkalische Flüssigkeit

---

[1]) Dingl. Journ. 208, 363. [2]) Aus Allen's Commercial organic analysis, p. 305.

ab und neutralisirt sie mit Schwefelsäure. Die rohe Carbolsäure sammelt sich oben an, wird abgeschöpft, in besonderen Behältern einige Tage abruhen gelassen und ist dann zur Versendung fertig. Das Aetznatron muß frei von salpetersauren Salzen sein.

Bei Lowe's Vorschrift wird, wie man sieht, ziemlich stark verdünnte Natronlauge angewendet. Man muß in Bezug auf die Stärke der Natronlauge Folgendes festhalten: Je unreiner die Oele, desto schwächer sollte die Natronlauge sein, wenn man gutes Phenol erhalten will. Bei Rohbenzol (das jederzeit auch schon Phenole enthält) kann man ungescheut stärkere Lauge anwenden und bekommt doch daraus zwar wenig, aber besseres Phenol als aus dem Mittelöl. Manche Fabriken fangen deshalb die Waschung des Rohbenzols nicht wie früher mit Schwefelsäure, sondern mit Natronlauge von etwa 1,200 specif. Gew. an. Bei Mittelöl dagegen würde eine so starke Lauge schon viel Kohlenwasserstoffe, namentlich auch Naphtalin, auflösen, welche die Reinigung der Carbolsäure ungemein erschweren und leicht ihre Krystallisation ganz verhindern können; auch lösen sich darin Oele, welche die Tendenz haben, an der Luft nachzudunkeln und so das Phenol verderben. Hier muß man also schwache Lauge anwenden, und mag dafür die oben gegebene Vorschrift von Lowe wohl als zuverlässig angesehen werden, da ihm als Fabrikanten von reiner Carbolsäure nur daran gelegen sein konnte, ein möglichst gutes Rohproduct zu bekommen. Nach Watson Smith nimmt man Natronlauge von 18 bis 19° Tw. (1,090 bis 1,095 specif. Gew.) und zwar 33 Vol.-Proc. davon für Schweröl (d. i. den in England davon als Carbolöl abgezogenen Theil, vgl. S. 206) und 40 Vol.-Proc. für Leichtöl (Mittelöl).

In einer großen englischen Fabrik wird, wie ich an Ort und Stelle gesehen habe, Carbolsäure aus allen leichten Destillaten bis zum Kreosotöl (natürlich ohne dieses einzuschließen) in folgender Weise ausgezogen. Der Vorlauf wird mit einer etwas starken Natronlauge, von 1,15 specif. Gew., in großem Ueberschuß behandelt, und zwar vor dem Waschen mit Schwefelsäure. Die so erhaltene Lauge, welche etwas Carbolsäure und daneben sehr viel überschüssiges Natron enthält, wird mit etwas schwächerer Natronlauge gemengt, so daß das specif. Gew. auf 1,125 kommt, und diese Mischung jetzt angewendet, um das Carbolöl bei 65 bis 77° C. zu behandeln. Die nun erhaltene Lauge von carbolsaurem Natron wird von dem obenauf schwimmenden Naphtalin befreit, welches auch die vom Aetznatron aus dem Vorlauf aufgenommenen Verunreinigungen auflöst, welche sonst die aus Vorlauf allein gewonnene Carbolsäure schädlich beeinflussen. Es wird also hierbei an Quantität und Qualität gewonnen.

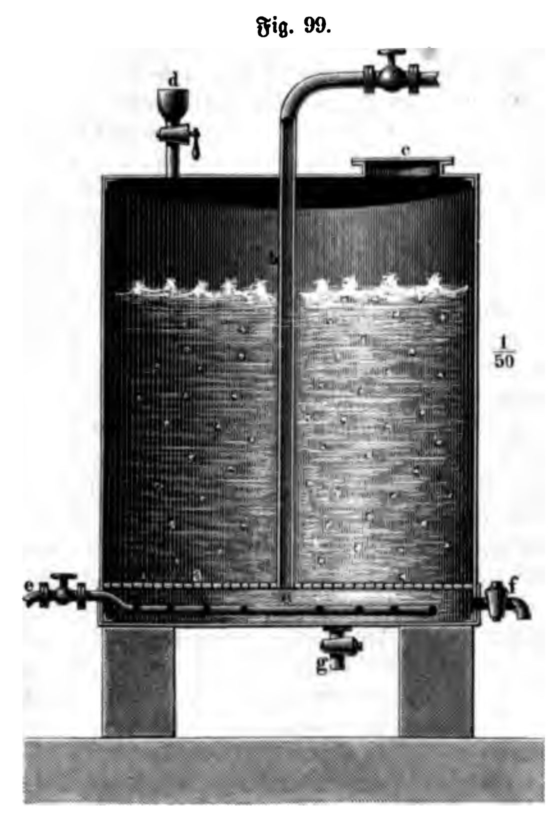
Von einem süddeutschen großen Fabrikanten wird mir mitgetheilt, daß er zur Extraction der rohen Carbolsäure (mit etwa 50 Proc. krystallisirbarer Säure) Natronlauge von 30° Bé. (= 1,263) anwende, dann die Natronverbindung ausdampfe und mit Säure zersetze. Auf die Verwendung von schwächerer Lauge und auf fractionirte Extraction (vgl. S. 319) lege er nach seinen Erfahrungen keinen Werth, um so mehr auf die fractionirte Destillation der rohen Oele.

Wo nur rohe Carbolsäure gemacht wird und von dem Käufer keine besonderen Bedingungen gestellt werden, nimmt man manchmal stärkere Natronlauge,

bis 35° Bé. (= 1,32); aber das damit gewonnene Product wird schwer zu raffiniren sein.

Die Vermischung des Carbolöls mit Natronlauge muß natürlich sehr gründlich geschehen, und mit Anwendung von gelinder Erwärmung auf 40 bis 50° durch eine Dampfschlange oder einen Dampfmantel vor sich gehen. Man bedient sich hierzu jetzt wohl in allen größeren Fabriken maschineller Einrichtungen, wie sie in der Paraffinindustrie schon früher allgemein gebräuchlich waren. In manchen Fabriken bewirkt man die Mischung dadurch, daß man beide Flüssigkeiten zusammen aus einem unteren nach einem oberen Behälter und immer wieder zurück pumpt. An anderen Orten wendet man liegende Cylinder mit die Wärme schlecht leitender Umkleidung an, in welchen sich ein Rührwerk mit horizontaler Axe bewegt. Horizontale Rührwerke haben den Nachtheil, daß sie in Stopfbüchsen durch die Seitenwände des Gefäßes hindurchgehen müssen, aber dafür bringen sie ein kräftigeres Umrühren als die stehenden Rührwerke hervor. Von diesen ist eine der besten Formen die eines auf- und niedergehenden, von vielen Löchern durchbrochenen Stempels, wie sie Hübner[1]) construirt hat. Näheres über mechanische Mischmaschinen findet sich im elften Capitel bei der chemischen Reinigung des Benzols. Wieder an anderen Orten wird das Umrühren durch Einblasen eines Luftstromes bewirkt, welcher durch ein Röhrenkreuz mit vielen Oeffnungen oder ein Siebblech in viele feine Strahlen zertheilt wird. Dieses Princip ist einmal darum zu empfehlen, weil dabei keine arbeitenden Maschinentheile in der Flüssigkeit selbst vorhanden sind, und kann deshalb gleich gut für Alkalien und für Säuren angewendet werden; zweitens darum, weil ohnehin die meisten Fabriken jetzt das Pumpen der Oele durch Luftdruck bewerkstelligen und daher ohnehin

Fig. 99.



[1]) Dingl. Journ. 146, 421.

eine Luftcompressionspumpe (kleine Gebläsemaschine) vorhanden ist, welche erst das Pumpen, dann wieder das Rühren besorgen kann. Fig. 99 (a. v. S.) verdeutlicht diese Einrichtung etwas näher. *a* ist ein Siebboden, welcher zur Vertheilung der durch das 25 mm weite Luftrohr *b* eingeblasenen Luft dient, *c* Mannloch, *d* Hahntrichter zum Einfüllen der Oele und Laugen, *e* Dampfschlange, *f* Ablaßhahn etwas über dem Boden, *g* eben solcher im Boden selbst. Man stellt den Lufthahn so, daß kein Verspritzen, sondern nur ein gutes Aufwallen stattfindet [1]).

Nach Watson Smith mischt man Oel und Lauge 1 bis $1^{1}/_{2}$ Stunden durch; man probirt dann, ob dies genügt, indem man in einem 200 ccm fassenden Meßcylinder 140 ccm der alkalischen Lauge mit 14 ccm starker Schwefelsäure vermischt und stehen läßt; es sollten sich dann 10 bis 12 Proc. rohe Carbolsäure oben ansammeln. Wenn dies nicht der Fall ist, muß man länger mischen.

Das Mischgefäß ist für diesen Zweck stets von Eisen (Kesselblech), aus welchem Metalle man zweckmäßig auch die Dampfschlangen, Luftröhren ꝛc. macht, da es von der Lauge weniger als irgend ein anderes Metall angegriffen wird. Bei Anwendung eines Luftstromes darf man das Gefäß nur etwa zu zwei Dritteln füllen, wegen des starken Aufwallens. Es wird meistens mit einem hölzernen oder eisernen Deckel bedeckt, um die Verflüchtigung der leichtesten Oele möglichst zu beschränken. Je nach dem Umfange der Fabrikation wird man das Absitzen der Lauge, wozu jedenfalls mehrere Stunden erforderlich sind, in demselben Gefäße vornehmen oder wird den Inhalt desselben in ein besonderes, am besten tiefer aufgestelltes Gefäß ablassen, um das Mischgefäß von Neuem brauchen zu können. Jedenfalls muß das zum Absitzen bestimmte Gefäß zwei (eiserne) Hähne besitzen; den einen, *a*, im Boden selbst, den anderen, *b*, etwas über dem Boden in der Seite. Die nicht angegriffenen Oele lagern sich stets über der Natronlauge, welche ihr Volum bei dieser Operation manchmal verdoppelt und sich intensiv schwarzbraun färbt. Man läßt zuerst durch den Bodenhahn *a* die alkalische Lauge ablaufen und schließt den Hahn, sobald auch nur eine Spur von Oel mitkommt. Dann öffnet man den oberen Hahn *b* und kann nun durch diesen sicher ganz alkalifreies Oel abziehen, während zwischen beiden Hähnen noch eine Schicht von beiden Flüssigkeiten zurückbleibt, die man am einfachsten bis zur nächsten Füllung des Gefäßes darin zurückläßt. Man kann auch recht gut dem Gefäß einen conisch zugespitzten Boden geben, und unter dem im tiefsten Punkte befindlichen Hahn ein weites Glasrohr anbringen, wo man dann die Trennung der Flüssigkeiten wie bei einem Laboratoriums-Scheidetrichter vornehmen kann. Man kann den Punkt, wo die alkalische Schicht in die darüber liegende ölige (von roher Naphta) übergehen will, mit Sicherheit durch das trübe, milchige Ansehen erkennen, welches die Flüssigkeit annimmt.

Es ist durchaus nöthig, die alkalische Lauge so rein als möglich von der ausgeschiedenen Rohnaphta zu trennen, weil schon eine geringe Beimengung der letzteren (namentlich das darin befindliche Naphtalin) später die Krystallisation der Carbolsäure verhindert. Man muß also gut absetzen lassen, und beim Abziehen vorsichtig sein.

---

[1]) Die Anwendung von comprimirter Luft zum Transportiren und Mischen von Flüssigkeiten ist näher besprochen von Rambohr, Dingl. Journ. 216, 158.

Das von der Lauge abgezogene Oel (Rohnaphta), welches meist noch ein wenig der höheren Benzolhomologen, daneben aber sehr viel Naphtalin und endlich noch andere „indifferente“ Körper enthält (ferner auch einige der Verunreinigungen des Vorlaufs, wenn man die Natronlauge vorher für Behandlung desselben angewendet hatte, S. 320), wird, wenn man nicht auf Naphtalin arbeiten will, einfach zu dem im nächsten Capitel zu behandelnden Leichtöl laufen gelassen und mit diesem zusammen aufgearbeitet. Es können sogar Umstände vorkommen, wo sich dies gar nicht lohnt, und wo man das Oel gleich zum Schweröl gehen läßt; dies hängt natürlich von der ursprünglichen Beschaffenheit des behandelten Mittelöles ab, wird aber seltener vorkommen. Wo man auf Naphtalin arbeitet, bildet gerade dieses Oel das beste Ausgangsmaterial dafür, wie wir es weiter unten beschreiben werden. Nach K. E. Schulze[1]) enthalten diese Oele etwa 50 Proc. durch Schwefelsäure oder Salzsäure verharzbare Oele, 15 Proc. Trimethylbenzole, 15 bis 20 Proc. Tetramethylbenzole, 15 bis 20 Proc. Naphtalin und ein bei 20° schmelzendes Paraffin.

Die Lauge von Phenolnatrium ꝛc., der man jedenfalls die beim Waschen von Rohbenzol, Leichtöl ꝛc. erhaltene zusetzt, kommt nun meist direct zur Zersetzung mit Säure. In manchen Fällen folgt aber erst noch eine besondere Behandlung zur Abscheidung von Verunreinigungen. So soll man z. B. nach Vincent[2]) die Lauge mit dem 5- bis 6fachen Volum heißen Wassers versetzen, um die aufgelösten Kohlenwasserstoffe auszuscheiden. Zu weit wird man darin nicht gehen können (vgl. S. 126), und es wird der Erfolg überhaupt davon abhängen, ob man von vornherein concentrirte oder schon verdünnte Lauge angewendet hatte. (Nach Vincent's Beschreibung wendet man zuerst concentrirte Lauge an.) Schnitzler[3]) empfiehlt als außerordentlich wirksam die Erhitzung der trüben, schwarzen Flüssigkeit in einer Kupferblase über starkem Feuer, was man so lange fortsetzt (bei 15 kg etwa 10 Stunden), bis das aus Wasser, Naphtalin, Oelen und Phenol bestehende Destillat milchig wird; das Thermometer zeigte dabei im Dampfe 170°. Die Hauptmenge des Phenols bleibt bei dem Natron zurück, als eine beim Erkalten feste Masse. Die Masse wurde in der Blase selbst in Wasser gelöst und etwa auf das Dreifache des ursprünglichen Volumens verdünnt. Nach einigen Tagen hatte sich ein Schlamm abgesetzt, von welchem die klare Lösung getrennt wurde. Dieselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das abgeschiedene Phenol dann aus einer Glasretorte destillirt. Nach Beseitigung des zuerst übergehenden Wassers wurde ein farbloses, flüssiges Phenol von Honiggeruch (?) erhalten, welches durch ein Körnchen Chlorcalcium oder krystallisirtes Phenol in wenigen Minuten erstarrte. Das zuletzt Uebergehende zeigte etwas mehr flüssige Theile und war schwach gelb gefärbt. Die Krystalle blieben nach dem Absaugen mit der Bunsen'schen Pumpe und Pressen zwischen Papier in einem verschlossenen Glase bei mäßigem Tageslichte Monate lang weiß; im offenen Glase erhielten sie bald einen violettröthlichen Schein und lösten sich schließlich zu einer gelbrothen Flüssigkeit. Die Färbung wurde offenbar durch Staubtheilchen der Luft hervorgerufen (? s. u.).

---

[1]) Berichte 1887, S. 409. [2]) Payen, Précis de chimie industrielle, 6. Aufl., II, 961. [3]) Dingl. Journ. 214, 86.

Im Großen empfiehlt Schnitzler eine schmiedeeiserne Blase mit Zinn-, Blei- oder Kupferrohr anzuwenden und ein zweites Abzugsrohr mit Ventil tiefer unten anzubringen, zum Gebrauche im späteren Stadium der Destillation. Nicht genügend erhitztes Phenolnatrium liefert ein gelbes, unangenehm riechendes Phenol; das Wesentlichste ist eben die völlige Entfernung der die Färbung bedingenden Verunreinigungen durch Verjagen resp. Unlöslichmachen oder Verkohlen. Ein Versuch mit Phenolcalcium (überschüssigen Kalk enthaltend, der vielleicht schädlich war) gelang nicht, da die Masse schwammig wurde, die Hitze schlecht leitete und theerige Bestandtheile sowie Naphtalin zurückhielt.

Ein anderes Reinigungsverfahren ist in Muspratt-Stohmann's Chemie[1]) beschrieben. Man soll die Kreosotlauge (die rohe Phenolnatriumlösung) in große, oben offene Bottiche von Holz laufen lassen, auf deren Boden ein mit Löchern versehenes eisernes Dampfrohr liegt. Nach mäßiger Erwärmung der Lauge setzt man so viel frisch gelöschten Kalkbrei hinzu, bis die gesammte Flüssigkeit ganz undurchsichtig weiß erscheint. Dabei wird mit einer hölzernen Krücke durchgearbeitet und die Erwärmung 12 Stunden lang fortgesetzt. Schon nach einigen Stunden Erwärmung überzieht sich die Oberfläche der Kreosotlauge mit einer Haut, welche sich nach und nach in einen dichten, rothen, blasigen Schaum verwandelt. Derselbe besteht aus dem noch in der Lauge zurückgebliebenen Naphtalin, untermischt mit Kalk. Dieser Schaum wird mittelst eines durchlöcherten hölzernen Löffels sorgfältig entfernt; dies kann man auch zum Schlusse nach Abkühlung der Lauge thun. Es kann auf diese Weise alles Naphtalin bis auf eine ganz geringe Spur entfernt werden; nur ist die Höhe der Temperatur hierbei von außerordentlicher Wichtigkeit. Dieselbe darf nicht zu hoch gehalten werden, so daß die Flüssigkeit nicht in starke Wallung geräth. Vielleicht bildet hierbei der Kalk mit Naphtalin eine unlösliche Verbindung; vielleicht ist aber seine Wirkung eine rein mechanische, insofern das Naphtalin aus der durch einströmenden Wasserdampf sich verdünnenden Kreosotlauge sich an der Oberfläche unlöslich ausscheidet. Jedenfalls müssen die Bottiche unbedeckt bleiben und sich in einem ungeheizten Raume befinden. Nach vollständiger Entfernung des Naphtalins und Klärung der Kreosotlauge wird dieselbe sorgfältig von etwa auf dem Boden befindlichen Kalke abgezogen und zur Zersetzung mit Schwefelsäure abgelassen.

Das Wesentliche aller obigen Vorschriften ist die Entfernung der von der Natronlauge mit aufgelösten oder in feinste Suspension gebrachten Kohlenwasserstoffe, von denen schon eine äußerst geringe Beimischung der späteren Krystallisation des Phenols sehr hinderlich ist. Hierzu genügt es nach Dr. Häussermann (Privat-Mitth.), die Lauge von Phenolnatrium in einer Eisenblase mit Kühlschlange mit einem Dampfstrome so lange zu behandeln, bis eine Probe des Destillats vollkommen klar und hell, ohne milchiges Aussehen, ist.

Es folgt jetzt die Zersetzung der phenolhaltigen Lauge mit Säure (meist Schwefelsäure, seltener Salzsäure) und Abscheidung der rohen Carbolsäure. Man wird diese Operation wohl fast regelmäßig in einem mit Blei aus-

[1]) 3. Aufl., 6, 1181.

gelegten Gefäße vornehmen, welches mit einem Waschapparate versehen sein kann; doch geht in diesem Falle auch das Mischen mit Handkrücken leicht und einfach von statten. Eisengefäße werden zu schnell angegriffen. Zuweilen bedeckt man dieses Gefäß, um etwa entweichende schädliche Gase in ein Feuer abführen und verbrennen zu können. Zur Zersetzung nimmt man meist Schwefelsäure. Die dabei entstehende Glaubersalzlösung ist wohl nirgends als solche zu verwerthen, und das herauskrystallisirende Glaubersalz ist auch sehr wenig werth. Man wird bei Anwendung verdünnter Natronlauge und 60 grädiger Schwefelsäure sehr wenig von selbst auskrystallisirt bekommen, sondern muß dazu erst noch eindampfen. Stärkste (66 grädige) Schwefelsäure zu nehmen, wie es manche Fabriken thun, hat gar keinen Zweck, schadet vielmehr durch die Bildung von Sulfophenolen, welche sich später bei der Destillation zersetzen und schweflige Säure in das Phenol hineinbringen. Beim Zusatze der Säuren muß man jedenfalls vorsichtig verfahren, um eine zu starke Erwärmung zu vermeiden, und hört damit auf, wenn entschieden saure Reaction eingetreten ist. Die Arbeiter unterscheiden dies an der Farbenänderung, ohne Lackmuspapier anwenden zu müssen. Nach Watson Smith braucht man auf 1000 Gall. Leichtöl (mit 400 Gall. Natronlauge von 1,090 behandelt) etwa $22^1/_2$ Gall. Schwefelsäure von 1,74 specif. Gew.

Man hat mehrfach versucht, statt reiner Schwefelsäure die bei der Reinigung der leichten Theeröle (s. Cap. 11) abfallende Säure zu verwenden, nachdem dieselbe durch Verdünnen mit Wasser der meisten aufgelösten theerigen Bestandtheile beraubt worden ist. Dieselbe ist aber immer noch sehr unrein, und man ist deshalb allgemein davon abgekommen, sie zur Zersetzung des Phenolnatriums zu verwenden, da die Verunreinigung des Phenols nicht durch die verhältnißmäßig unbedeutende Ersparniß für die Säure aufgewogen wird. Allerdings hatte man dabei auch im Sinne, die so lästige Reinigungssäure los zu werden, aber kann dies doch jedenfalls nie ganz thun. Der Vorschlag von E. Kopp, mit der Anwendung dieser Säure zur Zersetzung des Phenolnatriums noch deren Verarbeitung auf die darin aufgelösten Alkaloide zu verbinden, hat wenig Aussicht auf Verwirklichung, wenn man neben der äußerst complicirten Mischung der Alkaloide und deren geringer Menge die Verschlechterung der Carbolsäure bedenkt.

Nach W. Smith verschmäht man in Lancashire sogar die frische Schwefelsäure aus Pyrit und wendet fast nur Säure aus Rohschwefel an (wohl aus unbegründetem Vorurtheile). Nach demselben habe man es vergeblich versucht, die Schwefelsäure durch die billigere (und wegen der Nichtausscheidung von Glaubersalz viel bequemere) Salzsäure zu ersetzen. Es bilde sich dann nämlich etwas Salmiak (?) und Chloride von Amiden, welche bei dem späteren Raffinirungsprocesse sich zersetzen und auf das Eisen der Destillationsblase wirken; es werde dann durch übergehendes Eisenchlorid die Carbolsäure ganz dunkel und schmutzig. Ammoniaksulfat habe diese Wirkung nicht. — Hier scheint doch entweder ein Vorurtheil oder (sehr wahrscheinlich) unrichtige Manipulation der Lancashirer Fabrikanten vorzuliegen, denn einige der besten deutschen Fabriken zersetzen ihr Phenolnatrium mit Salzsäure, auch solche, welche selbst die schönste krystallisirte Carbolsäure machen.

Nach dem Vorschlage von Lowe und Gill[1]) soll man zur Zersetzung der alkalischen Phenollösungen schweflige Säure anwenden. Die wässerige Lösung der Bisulfite soll zur Krystallisation abgedampft oder wieder für schweflige Säure verwendet werden. Es scheint sehr möglich, daß sich dieses Verfahren gut bewährt; die schweflige Säure könnte man sehr billig bei der Aufarbeitung der Reinigungssäure erhalten (vgl. Cap. 11).

Man kann zur Zersetzung des Phenolnatriums statt der starken Säuren auch Kohlensäure anwenden. Nach Mills[2]) scheint dies in Schottland schon seit einigen Jahren zu geschehen; in Deutschland ist es schon seit vielen Jahren von J. Brönner[3]) ausgeführt worden. Wenn es wirklich möglich ist, die Zersetzung ohne zu großen Kohlensäureverlust vollständig zu machen, so ist der Vortheil ein sehr bedeutender gegenüber der Anwendung von starken Säuren. Erstens verliert man nicht, wie bei Anwendung starker Säuren, die Soda, sondern gewinnt sie ja als kohlensaures Natron wieder, und könnte dieses nach dem Kaustisiren stets von Neuem benutzen. Zweitens würde man nicht, wie bisher, ziemlich viel Phenol mit den Laugen von Glaubersalz oder Kochsalz verlieren, welches darin entweder aufgelöst oder in feinsten Tröpfchen suspendirt ist; denn da die Laugen ja wieder kaustisch gemacht und von Neuem gebraucht werden, so wird auch das Phenol in denselben wieder gewonnen werden. Drittens würde man von vornherein alles Auswaschen des Phenols ersparen, und würde in diesem doch keine Mineralsäuren haben, welche vermuthlich es gerade sind, die auch schon in Spuren zur Bildung von Rosolsäure Veranlassung geben (S. 130) und dadurch die Röthung des Phenols veranlassen. Freilich setzt dies voraus, daß die Kohlensäure selbst völlig frei von stärkeren Säuren sei, was die in gewöhnlicher Weise dargestellte wohl selten ist; selbst die durch Verbrennung von Koks oder im Kalkofen erzeugte enthält stets schweflige Säure. Ich würde daher vorschlagen, solche Kohlensäure gründlich mit Wasser zu waschen, oder die Kohlensäure lieber durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Kalkstein in Eisencylindern darzustellen. Um nicht zu viel davon zu gebrauchen, sollte man sie nicht nur durch einen Siebboden rc. möglichst in der Flüssigkeit vertheilen, sondern sollte auch mehrere Zersetzungsgefäße anwenden, in denen sie methodisch ausgenutzt wird, so daß das frische Gas (welches bei Kalkofenkohlensäure etwa 25 bis 30 Volumprocente CO_2 enthält) stets mit schon großentheils zersetzter und das fast erschöpfte Gas mit frischer Lauge in Berührung kommt, nach dem Princip der Sodalaugerei. Es ist in dieser Weise z. B. technisch gelungen, Lösungen von Schwefelnatrium durch Kohlensäure ohne Ueberschuß der letzteren völlig zu zersetzen[4]). Uebrigens hätte man vor diesen und vielen anderen Fällen den großen Vortheil voraus, daß man nicht besonders erzeugte, möglichst sauerstofffreie Kohlensäure zu verwenden braucht, sondern beliebige Rauchgase verwenden

---

[1]) E. P. Nr. 1456, 1880. [2]) Destructive Destillation, p. 17. Clift hat am 5. März 1880 ein englisches Patent (Nr. 967) darauf genommen, welches natürlich als solches keinen Werth hat, da die Sache nicht neu ist; ebenso Wischin (E. P. Nr. 3750, 1880). [3]) Privat-Mittheilung. [4]) Näheres in meinem Handbuche der Sodaindustrie, Bd. II, S. 309.

kann, wenn dieselben nur gut gewaschen sind; Sauerstoff wird hier nicht nur nicht schädlich, sondern sogar nützlich wirken (s. unten).

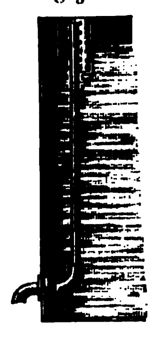
J. Hardman (E. P. Nr. 7079, 1885) läßt die alkalische Phenollösung in einem Koksthurme herablaufen, in dem unreine Kohlensäure aufsteigt. Als letztere benutzt er die bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak entwickelten Gase, nachdem diese von Schwefelwasserstoff durch Behandlung mit Eisenoxyd befreit worden sind. Er nimmt auch die oben (schon 1882) gemachte Anregung auf, die erhaltene Natriumcarbonatlösung wieder kaustisch zu machen, und dadurch die 2 oder 3 Proc. Carbolsäure zu gewinnen, welche sonst mit der Glaubersalzlauge verloren gehen.

Einige in meinem Laboratorium angestellte Versuche[1]) zeigten, daß die Abscheidung des Phenols aus seinen Salzen durch Kohlensäure eine vollständige war. Andererseits darf nicht verschwiegen werden, daß nach von mir erhaltenen Privatmittheilungen die Anwendung von Kohlensäure im großen Maßstabe nicht erfolgreich gewesen wäre. Dieser Punkt ist aber sicher noch nicht entschieden, und es ist mir bekannt, daß das Kohlensäureverfahren im Großen wieder probirt werden soll.

Schwefelwasserstoff ist ebenfalls zur Zersetzung des carbolsauren Natrons empfohlen worden, von Jane, Elland und Steuart (E. P. Nr. 2469, 1883), die aber ihr Patent ohne Einreichung der endgiltigen Beschreibung verfallen ließen.

Nach Abscheidung der rohen Carbolsäure muß man, wenn man irgend concentrirtere Lauge und zur Zersetzung derselben Schwefelsäure angewendet hatte, die sich unter der Carbolsäure ablagernde Glaubersalzlösung noch warm abziehen, damit sie nicht in dem Fällungsgefäße selbst krystallisirt. Salzsäure gewährt den Vortheil, daß diese Gefahr nicht leicht eintritt, und man daher länger warten kann, wodurch weniger Phenol mit der Salzlauge verloren geht. Das Abziehen bewerkstelligt man durch einen Bodenhahn, den man schließt, sobald Carbolsäure mitkommt, worauf man diese ganz rein aus einem etwas höheren Hahne ablassen kann (vgl. S. 322). Besser läßt man aber die Carbolsäure mindestens noch 24 Stunden für sich abruhen, um die Theilchen von darin suspendirter Salzlauge noch besser am Boden abzuscheiden; hierzu hat man im Bedürfnißfall ein besonderes Klärgefäß. Je länger man der Salzlauge Zeit geben kann, sich abzuscheiden, desto besser für die Qualität der Carbolsäure.

Fig. 100.



In vielen Fällen kommt die rohe Carbolsäure jetzt ohne Weiteres zur Verwendung (vgl. S. 319 Lowe's Vorschrift); in anderen Fällen wäscht man sie ein oder zwei Mal mit Wasser, um ihr die Mineralsäuren zu entziehen, was aber doch nie völlig gelingt. Da das Waschwasser ganz erhebliche Mengen von Carbolsäure auflöst, so darf man dasselbe keinesfalls wegwerfen, sondern muß es zum Auflösen der kaustischen Soda benutzen. Das Waschwasser sammelt sich über der Carbolsäure, und wird am besten durch ein Umlegerohr, Fig. 100, abgezogen, das sich allmälig niederlegen läßt und viel bequemer als ein Hebel wirkt.

---

[1]) Chem. Zeitg. 1883, S. 29.

Zuweilen wird die rohe Carbolsäure schon von dem ersten Fabrikanten destillirt, um sie den Anforderungen des Fabrikanten von reiner Carbolsäure (vgl. weiter unten Lowe's Vorschrift) anzupassen. Dann fängt man die Fraction zwischen 175 bis 205° oder auch 210° auf und verwendet diese als „rohe Carbolsäure“. Die untere Fraction kommt zum Leichtöl, der Blasenrückstand zum Schweröl.

Rohe Carbolsäure sollte ein specifisches Gewicht von 1,050 bis 1,065 bei 15,5° C. haben. Bei Gegenwart leichter Theeröle ist ihr specifisches Gewicht oft nur 1,040 bis 1,045. Sie enthält Phenol, die verschiedenen isomeren Kresole, Phlorol, Xylenol, neutrale Theeröle, Naphtalin, empyreumatische Substanzen von unbekannter Natur und Wasser. Die Methoden zur Prüfung ihres Gehalts werden weiter unten beschrieben werden.

Die Darstellung von reiner krystallisirter Carbolsäure[1]).

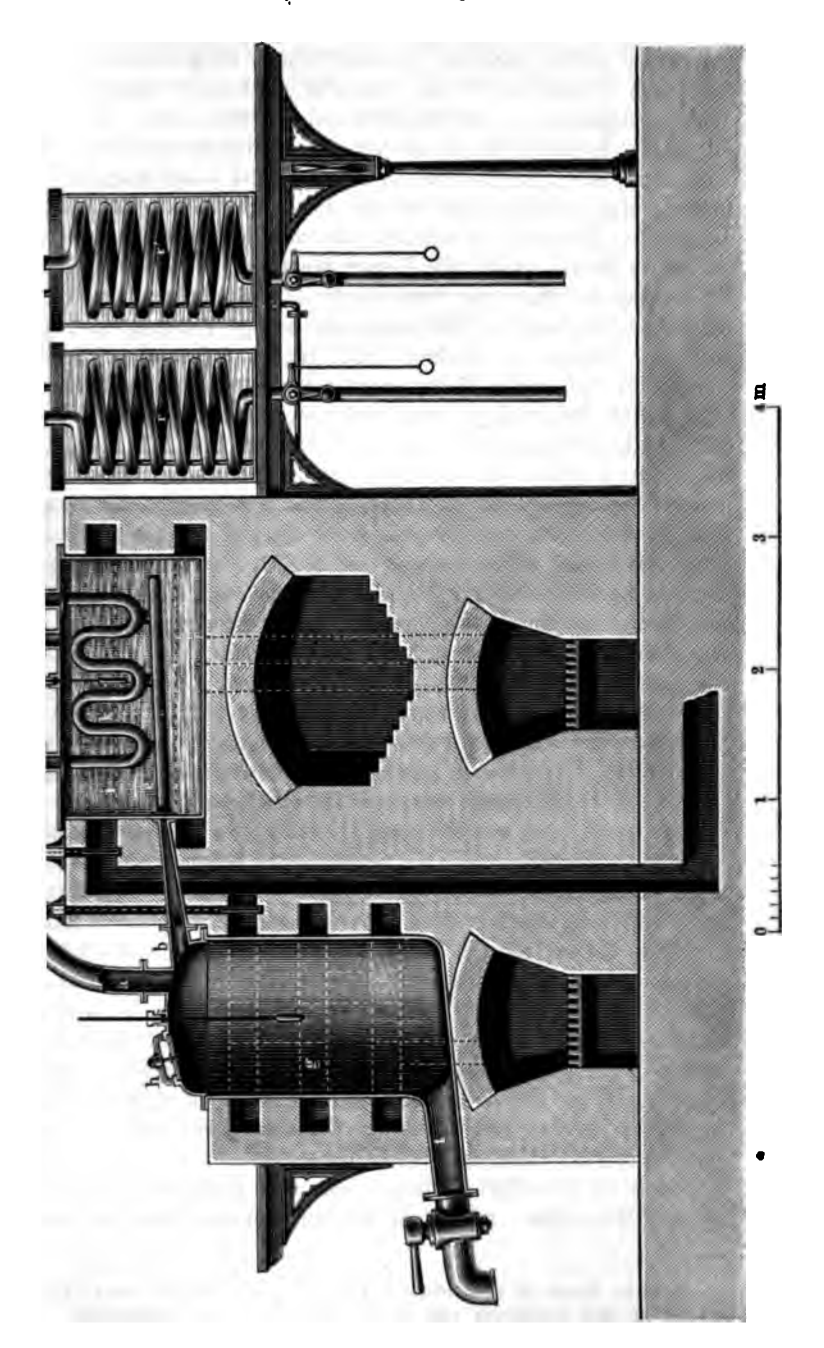
Auf S. 317 ist schon bemerkt worden, daß diese Fabrikation eine schwierige ist, deren Einzelnheiten noch theilweise geheim gehalten werden. Im Folgenden ist zusammengestellt, was mir darüber aus der Literatur und sonst bekannt geworden ist, mit den Resultaten einiger eigenen Versuche.

Die rohe Carbolsäure, wie sie von den Theerdestillateuren geliefert wird, enthält Kresole, Wasser, Naphtalin, harzige Bestandtheile u. s. w. Am leichtesten läßt sich davon das Wasser entfernen; nämlich schon durch eine Destillation, bei welcher das Wasser fast ganz etwa bei 100° übergeht, worauf der Siedepunkt schnell steigt, so daß um 180° nur wasserfreies Phenol kommt. Noch sicherer kann man gehen, wenn man das durch einmalige Destillation von dem meisten Wasser befreite Rohproduct mit geschmolzenem Chlorcalcium digerirt, natürlich aber nicht über dasselbe destillirt, sondern davon klar abzieht, da bei dem Siedepunkte der Carbolsäure das Chlorcalcium schon wieder Wasser abgiebt. Bickerdike[2]) empfiehlt, über 1 bis 2 Proc. entwässerten Kupfervitriol zu destilliren, den man (wie das Chlorcalcium) ja immer wieder regeneriren kann. Genau dieselben Dienste leisten aber auch einige (circa zwei) Procent concentrirte Schwefelsäure (s. u.).

Die Destillation des Rohphenols erfolgt gewöhnlich in nicht zu großen (700 bis 1000 Liter fassenden) gußeisernen oder schmiedeeisernen Blasen von ziemlich geringer Höhe, damit die gebildeten Dämpfe sich rasch entfernen können. Die Heizung erfolgt wohl meist durch ein directes Feuer, mit Schutzgewölbe gegen die Stichflamme; man könnte auch ein Oelbad anwenden. Auch überhitzter Dampf (in Bleischlangen) kann angewendet werden. Andere empfehlen kupferne Blasen, welche sich allerdings namentlich dann besser eignen, wenn man das Phenol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder mit letzterer allein destillirt (s. u.). Die Blasen sind jedenfalls mit einem Thermometer versehen, dessen Quecksilbergefäß in der Höhe des Abzugsrohres liegt und dessen Scala

---

[1]) Eigenschaften derselben S. 121. [2]) Chem. News 16, 188.



Weise durchführen. Wir werden im Cap. 11 sehen, wie es von **Coupier** und Anderen für die Benzolhomologen angewendet wird, beschreiben aber hier nur den Apparat, welchen **Girard** für die Trennung von Anilin und Toluidin vorgeschlagen hat, und welcher sich auch zu unserem Zwecke eignen muß, da die in Frage kommenden Siedepunkte fast dieselben wie in jenem Falle sind. In Fig. 101 bedeutet *g* einen Kessel mit Ablaßrohr *t*, Mannloch *h*, Thermometer, Dampfabzugsrohr *a* und einem Rohre *b* zum Wiederzufließen der im Separator *k* condensirten Flüssigkeit. Dieser Separator, aus Bleiröhren bestehend, liegt in einem mit reinem Phenol oder mit Oel oder Paraffin gefüllten Troge *i*, welchen man durch ein besonderes Feuer erhitzen kann und welcher oben mit einem Deckel bedeckt ist, in dem ein Thermometer und ein Rohr *d* eingesetzt ist, das bei Anwendung von Phenol zu der Kühlschlange *r'* oder bei der von Oel oder Paraffin in ein Kamin führt. Der Separator selbst steht durch ein Rohr *f* mit einer anderen Kühlschlange *r* in Verbindung.

Wenn man nun den Kessel *g* heizt, so kommen die Dämpfe nach *k* hinüber und erhitzen zunächst den Inhalt von *i* bis zum Siedepunkt des Phenols. Man beschleunigt dies, wenn man gleich von Anfang an *i* bis nahe an diesen Punkt erhitzt. Der in *i* entwickelte Phenoldampf wird im Kühlrohr *r'* condensirt. Die durch die Windungen von *k* hindurchstreichenden Dämpfe separiren sich hier in flüssiges Condensat (wesentlich Kresol), das sich unten in *c* ansammelt und nach *g* zurückfließt, und Dämpfe von reinem Phenol, welches in *r* condensirt wird. Wenn alles Phenol hinüber ist, so kann man, wenn man will, auch das Kresol noch rein, d. h. frei von schweren flüchtigen Bestandtheilen, erhalten, muß dann aber in *i* jedenfalls mit Oel oder Paraffin arbeiten und dieses auf 201° erhitzen.

Der **Girard**'sche Apparat könnte jedenfalls schon dadurch verbessert werden, daß man das Verbindungsrohr *b* nach unten umbiegt, um hydraulischen Verschluß zu bekommen, so daß die Dämpfe nicht sofort nach den hinteren Theilen von *k* kommen können. Er wird außerdem keinesfalls so vollkommen wie die besten neueren Colonnenapparate wirken, die im 11. Capitel beim Benzol beschrieben werden, die man (nach Privatmittheilung von Herrn Dr. **Häussermann**) mit einigen Modificationen ganz gut für Phenol benutzen könnte.

Es scheint, als ob im Rohphenol Oele vorkämen, welche durch Sauerstoff verändert werden und in braune oder rothe Brandharze übergehen. Abgesehen davon ist, wie schon mehrfach betont (S. 123, 130), Gelegenheit zur Bildung von Rosolsäure oder verwandten Körpern gegeben, wozu gleichfalls Luft (Sauerstoff) nothwendig ist. Hiermit stimmt auch eine Beobachtung von **Hager**[1]), wonach ein sonst weißes Phenol durch Spuren von Ammoniak roth wird; letzteres giebt eben mit Rosolsäure ein rothes Salz. Man wird also die färbende Substanz aus dem fertigen Phenol aushalten können, wenn man gleich von vornherein so viel Sauerstoff zuführt, daß die Oxydationswirkung erschöpft ist, ehe das Reinphenol zur Destillation kommt. Hierauf beruht u. A. das Verfahren von **H. Müller**[2]), welcher gleichzeitig noch eine fractionirte Fällung (entsprechend der von **Behrens** erwähnten fractionirten Sättigung) der rohen Carbolsäure

---

[1]) Pharmac. Centralhalle 1880, S. 77. — [2]) Dingl. Journ. 179, 461.

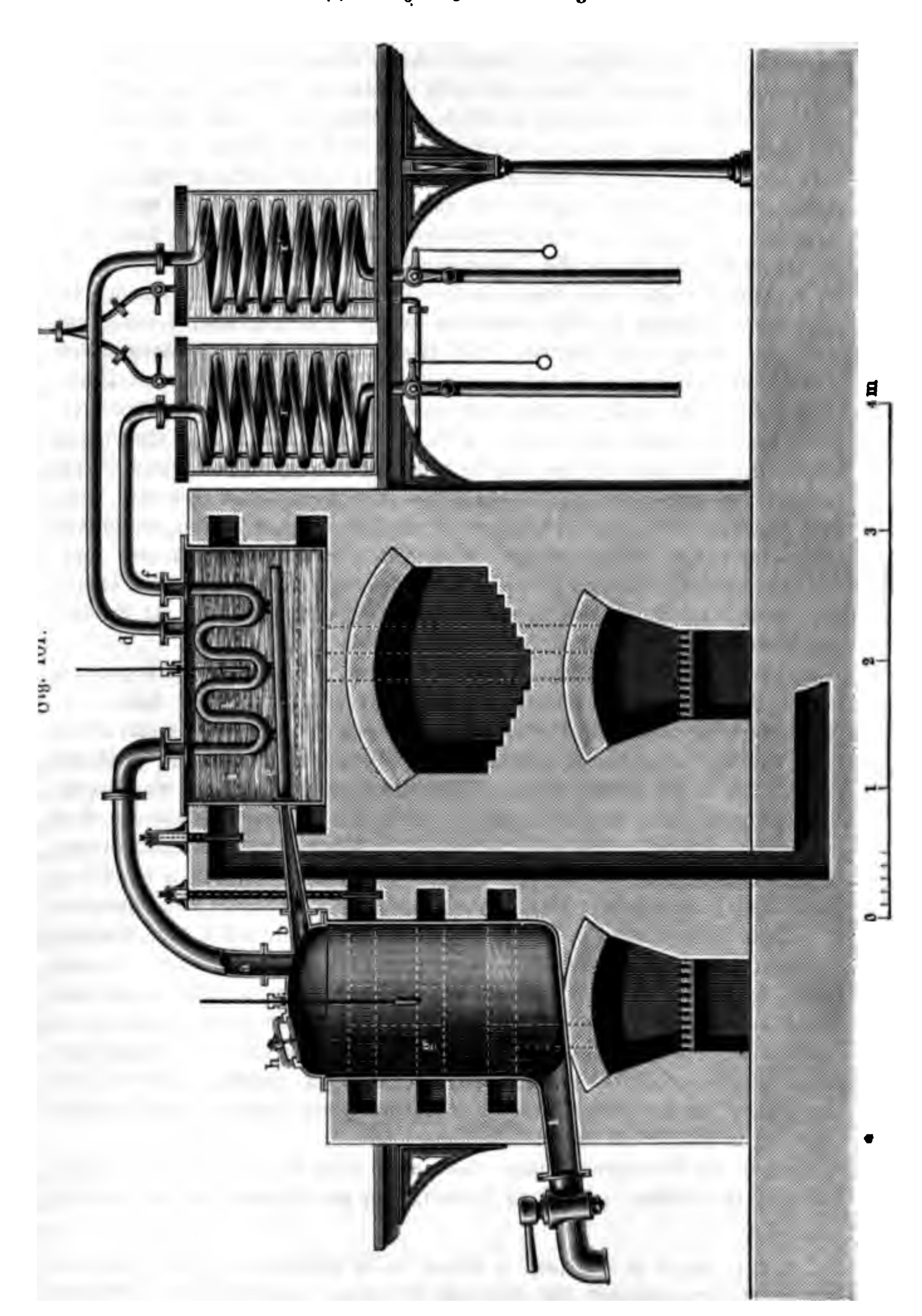


Fig. 101.

vor der Destillation einschiebt. Die alkalische Kreosotlauge enthält neben Carbolsäure einige andere oxydirbare, sie braun färbende Körper, daneben aber, besonders in ziemlich concentrirter Lösung, eine nicht unbedeutende Menge Naphtalin und andere Substanzen, die für sich in Wasser unlöslich sind. Man verdünnt nun mit Wasser so lange, bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr verursacht[1]), setzt die dunkelbraune Flüssigkeit unter häufigem Umrühren in flachen Gefäßen mehrere Tage der Luft aus, filtrirt dieselbe, bestimmt den Gehalt an Säuren (Phenolen) in derselben und ermittelt daraus die für die Ausfällung der ganzen Menge erforderliche Schwefelsäure. Setzt man nun circa $1/_6$ bis $1/_8$ der berechneten Säuremenge unter starkem Umrühren zu, so fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte harzige Substanz aus, gemengt mit mehr oder weniger der Phenole. Ein zweiter Säurezusatz fällt hauptsächlich Kresol, und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich, die Menge der Säure so zu treffen, daß durch die dritte und letzte Ausfällung fast reines Phenol erhalten wird, das schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. Zur Entfernung des Wassers läßt man über das beinahe zum Sieden erhitzte Phenol einen Strom trockener Luft gehen. Es ist gewöhnlich von einer unangenehm riechenden Substanz begleitet, welche nach Müller eine Schwefelverbindung der Phenole ist und durch Zusatz von wenig Bleioxyd vor der Destillation entfernt werden kann. Solche Schwefelverbindungen sind jedenfalls schon im Theer fertig gebildet, können aber durch unvorsichtige Ausfällung mit starker Schwefelsäure, wie auf S. 325 angegeben, noch nachträglich in das Phenol gelangen.

Das Aussetzen der Lauge an der Luft in flachen Schichten unter Umrühren, wie es Müller empfiehlt, würde jedenfalls für den Fabrikbetrieb durch Einblasen eines fein vertheilten Luftstromes, oder durch Herablaufen in einem Kokthurme u. dgl. ersetzt werden müssen. Nach Muspratt-Stohmann's Chemie (3. Aufl., 6, 1182) erreicht man denselben Zweck, die Oxydation der Brandharze, einfacher durch Zusatz von ein wenig ($1/_5$ bis $1/_3$ Proc.) doppeltchromsaurem Kali zu der rohen Carbolsäure und der zur Zersetzung desselben nöthigen Schwefelsäure in der Destillirblase und anfangs mäßiges Erwärmen. Destilliren die Theersäuren noch nicht ungefärbt über, so muß man mehr chromsaures Kali anwenden.

Man hat empfohlen[2]), die rohe (50 proc.) Carbolsäure mit 1 Proc. Kaliumbichromat und der entsprechenden Menge concentrirter Schwefelsäure in einer flachen Pfanne zu behandeln, wobei man zuerst die Säure, dann die Bichromatlösung einlaufen läßt, und die Mischung mehrere Stunden bei Luftzutritt an einem dem directen Sonnenlicht ausgesetzten Ort umzurühren. Dann läßt man absetzen, zieht das Oel ab und destillirt, unterwirft die zwischen 170 und 198° übergehende Fraction von Neuem der Behandlung mit Bichromat und destillirt schließlich in einer Blase mit Rectificationscolonne.

Nach des Verfassers Versuchen kann man selbst im Kleinen in der That aus einer Carbolsäure, welche trotz Entwässerung mit Chlorcalcium und richtiger

---

[1]) Dieser Punkt ist nicht leicht zu treffen; es ist jedenfalls vorzuziehen, wie oben stets betont, von vornherein eine verdünnte Natronlauge anzuwenden. [2]) Wagner-Fischer's Jahresb. 1885, S. 465.

Fractionirung nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, durch Destillation über ein wenig chromsaures Kali und etwas mehr Schwefelsäure, als zur Zersetzung derselben nöthig ist, ein weißes, gut krystallisirendes Product erhalten, welches einen um mehrere Grade höheren Schmelzpunkt (circa 35°) zeigte, als eine sonst genau ebenso behandelte, aber nur mit 2 Proc. concentrirter Schwefelsäure, ohne Kaliumbichromat, destillirte Probe. Im Großen hätte man natürlich einen noch höheren Schmelzpunkt erhalten können.

Durch die beschriebenen Methoden kann man zwar krystallisirtes Phenol erhalten, aber es wird kaum gelingen, ganz reine Carbolsäure zu gewinnen; gewiß nicht solche, welche weiß bleibt. Der Destillation in metallenen Apparaten folgt daher jedenfalls eine Rectification des krystallisirten Phenols aus Glasretorten oder aus einer Kupferretorte mit porcellanenem oder silbernem Helm und mit thönerner oder silberner Kühlschlange. Unedle Metalle müssen bei dieser letzten Destillation unbedingt vermieden werden, weil schon die geringsten Spuren von Kupfer, Eisen, Blei ꝛc. färbend wirken. Man fängt dann das Condensat in Glasflaschen auf und gießt es in die zum Versandt bestimmten Blechbüchsen, welche bis auf eine kleine Oeffnung verschlossen sind, durch die der Fülltrichter hineinragt. Nach einigen Tagen Stehens erfolgt die Krystallisation von selbst, oder durch einen Stoß. Man läßt dann die Mutterlauge durch Umkehren der Büchse abtropfen, füllt von Neuem reine Carbolsäure ein, welche nun sehr schnell krystallisiren wird, läßt die Mutterlauge wieder ablaufen und setzt dieses fort, bis die ganze Büchse mit fester Carbolsäure gefüllt ist, worauf man die Oeffnung zulöthet.

Auch bei dieser Rectification wird es nicht immer gelingen, eine Carbolsäure zu erzeugen, welche am Lichte und bei Gegenwart von Luft nicht roth würde; vielleicht wird sie sogar gleich mißfarbig ausfallen, und man sollte die letzte Rectification erst vornehmen, nachdem man sich überzeugt hat, daß das dazu bestimmte Phenol beim Stehen sich nicht färbt. Wenn es dieses thut, so muß es auf eine der oben beschriebenen Arten nochmals gereinigt werden.

Nach Ebell[1]) enthält die englische krystallisirte rohe Carbolsäure Stoffe, welche, an sich flüchtig und farblos, unter der Einwirkung von Licht, weniger von Wärme und Luft, in rothe und gelbbraune, nicht flüchtige, Verbindungen übergehen. Die rothfärbende Verbindung geht vorwiegend mit den ersten Antheilen an Carbolsäure bei der Destillation, die gelbfärbende mit den letzten Destillationsproducten über. Die Farbstoff liefernden Verbindungen gehen bei theilweiser Krystallisation nicht in die Carbolsäurekrystalle hinein, abgesehen von einigen mechanisch umschlossenen Partien, sondern concentriren sich in den Mutterlaugen. Sie sind wenig löslich in kaltem Wasser, werden dagegen von (am besten mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure) angesäuertem Wasser ausgezogen; in Benzin sind sie unlöslich. Oxydationsmittel verändern bei directer Einwirkung während der Destillation die den rothen Farbstoff liefernde Verbindung, weniger die den gelben Farbstoff liefernde. Oxydationsmittel in wässeriger Lösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure verändern die Farbstoff liefernden Verbindungen. Die

---

[1]) Repert. f. anal. Chemie 1884, S. 17.

Oxydationsproducte sind scheinbar leichter löslich in Wasser als die ursprünglichen Substanzen, sind aber gar nicht oder nur sehr wenig flüchtig. Ein Metallgehalt konnte in allen aus Glas destillirten Proben, die sich zum Theil sehr stark färbten, nicht nachgewiesen werden. — Die durch Destillation aus einem Colonnenapparat gereinigte Rohsäure wird am besten durch wiederholte Krystallisation und nachfolgende Rectification der Krystalle gereinigt. Kann man die farbstoffhaltigen Mutterlaugen nicht wieder in den Betrieb zurücknehmen oder preiswerth als „100 procentige flüssige Carbolsäure" verwerthen, so wird man sie am besten nochmals mit Oxydationsmitteln und verdünnter Schwefelsäure behandeln. Für minder wichtige Fälle genügt es, dem Retorteninhalt etwas Mennige mit ein wenig Natriumbicarbonat, oder etwas fein gepulvertes Bariumsuperoxyd vor der Destillation zuzusetzen.

Nach Versuchen von Mylius [1]) wird die Röthung von Carbolsäure nicht durch Zinkoxyd oder Eisenoxyd, sondern durch eine Spur Ammoniak oder Kaliumcarbonat hervorgerufen (vgl. Hager, S. 330). Der Zusatz von Salzsäure bis zur deutlichen Lackmusreaction verhindert das Rothwerden der Carbolsäure selbst in Flaschen, in denen sie sich früher geröthet hatte. Diese Erklärung paßt jedoch nicht auf alle Fälle, denn es giebt Carbolsäure, welche in allen Fällen roth wird.

S. Demant [2]) verflüssigt roth gewordene Carbolsäure im Wasserbad, versetzt 89 Thle. derselben mit 11 Thln. Weingeist und läßt gefrieren. Wenn der größte Theil der Flüssigkeit zum Erstarren gekommen ist, läßt man die Mutterlauge gut abtropfen und erhält so die Carbolsäure wieder weiß.

Die folgenden ausführlichen und zuverlässigen Mittheilungen über die Fabrikation der reinen Carbolsäure, wie sie in Lancashire ausgeführt wird, verdanke ich Herrn Watson Smith.

Die rohe Carbolsäure aus den Theerdestillationen wird in niedrigen, cylindrischen, schmiedeeisernen Blasen, von 0,825 m Durchmesser und 0,675 m Höhe, mit einem 0,150 m weiten Helm und Thermometer, destillirt. Die Kühlschlange muß von Zink sein; Blei, Kupfer und Zinn haben sich nicht bewährt. Man macht drei verschiedene Fractionen: 1. Wasser mit etwas Oel, 2. krystallisirbare Oele, 3. nicht krystallisirbare Oele, kresol- und naphtalinhaltig (vgl. Lowe's Vorschrift S. 199). Die zweite Fraction sollte bei gutem Oele krystallisiren. Man vermischt sie gründlich mit zwei (bei schlechterem Oele mit bis vier) Gewichtsprocenten stärkster Schwefelsäure. Man sollte nie mehr als nöthig Schwefelsäure anwenden, keinesfalls über 4 Gew.-Proc., und nur einmal damit behandeln; sonst krystallisirt das Oel später nicht. Hierbei wird das Rohphenol dunkler, roth und merklich warm. Die Mischung wird ohne Aufenthalt (dies ist sehr zu beachten!) sofort in die Blase gegossen und destillirt. Die Destillation fängt oft schon zwischen 150 und 160° an, und das Destillat krystallisirt manchmal von Anfang an. Vor 175° kommt nicht viel herüber, und dies wird besser abgesondert. Zwischen 175 und 185° kommt das Meiste herüber; der Blaseninhalt beginnt dann schon zu verkohlen, und man hält inne. Man läßt nun das Destillat einige Stunden zur Abkühlung und Krystallisation

---

1) Pharm. Centr. Halle. 1887, S. 72. 2) Chem. Zeitg. 1887, Repert., S. 78.

... aufsteigendes Zweigrohr angebracht, während das absteigende, zum ... Flüssigkeit bestimmte Rohr durch eine S-förmige Krümmung einen ... Abschluß bildet. Der aufsteigende Zweig führt die uncondensirten ... in ein 15 cm weites, über der ganzen Blasenreihe weglaufendes ... aus diesem in eine kleine Kühlschlange und dann in eine thönerne ... der sich alles Flüssige sammelt. Von hier werden die Gase durch ... Kraft angesaugt und durch ein Wasser oder Kalkmilch enthaltendes ... Schwefelwasserstoff, getrieben; die übrigen Gase gehen ... Das Waschfaß dient zugleich als Sicherheitsvorrichtung im ... der Gase.

... 102 und 103 versinnlichte Einrichtung der Krystallisirvorlagen ... durch den Geruch nach Carbolsäure. Es ist eine

Fig. 102.

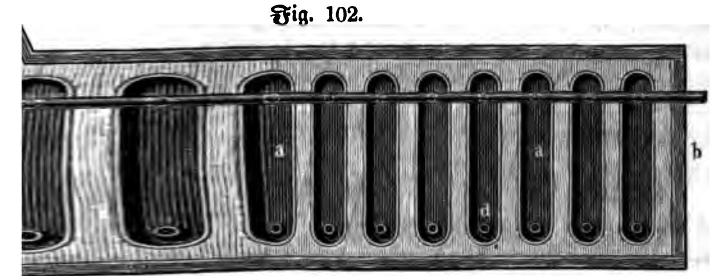
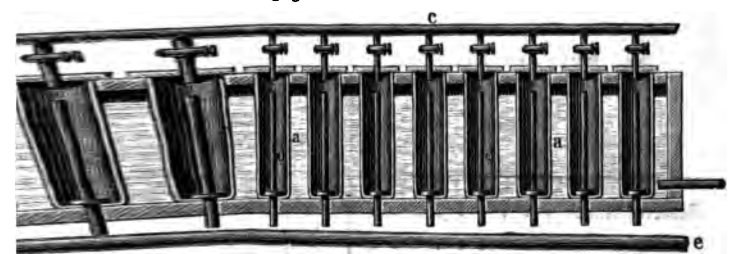


Fig. 103.



... schmalen Gefäßen *a a*, welche mit Zwischenräumen von ... einem hölzernen Trog *b* aufgestellt sind; letzterer ist mit Salz- ... man um die Gefäße herum circuliren lassen kann. Der ... Troges ist bedeckt, und der Deckel nur zum Durchlaß der Vor- ... welche mit Holzdeckeln verschlossen sind. Das Destillat fließt in ..., welche je eine Zweigröhre mit Hahn für jedes einzelne Krystallisir- ..., welche man so mit aufgelegtem Deckel füllt. Ihre Füllung wird regulirt ... die Ablaufsröhren *d*, welche in den Boden jedes Gefäßes eingeschraubt sind ... Ablauf *e* am Boden münden, der in den Behälter für flüssige ... Die um die Pfanne herum krystallisirende Salzlauge wird durch ... maschine abgekühlt, um die Erstarrung zu beschleunigen und zu vervoll- ... Wenn sie beendigt ist, entfernt man die Deckel, sowie auch die ... *d*, worauf die Mutterlauge nach *e* abläuft.

direct gefeuerte Eisenblasen von 700 bis 2300 Liter Inhalt. Die Rohsäure wird aus den Versandtfässern in einen, am besten im Boden versenkten, geschlossenen Behälter gefüllt, aus dem sie in die Blase gepumpt wird. Die erste Destillation wird bis zur Trockniß fortgesetzt; der Rückstand ist ein leichter, schwammiger Koks, der nach dem Erkalten der Blase mit Eisenstangen aufgebrochen und herausgeschafft wird, um als Brennmaterial zu dienen. Gegen Ende dieser ersten Destillation entweichen übelriechende permanente Gase. Wenn bei späteren Destillationen eine bei höherer Temperatur erstarrende Säure übergeht, so kann sie leicht schon in der Kühlschlange fest werden, und daher wird das Helmrohr mit einem verschließbaren Stutzen versehen, durch den man im Nothfalle heißes Wasser zum Reinigen der Schlange eingießen kann. Die übergehenden Producte werden in vielen kleinen Fractionen aufgesammelt, wobei als Vorlagen meist verzinkte Eisengefäße dienen, die während des Füllens offen bleiben und nachher bedeckt werden. In den ersten Fractionen ist mehr Carbolsäure, in den letzten mehr Kresylsäure. Beim Abkühlen dieser Vorlagen krystallisirt die Carbolsäure aus, während die Kresylsäure mit etwas aufgelöster Carbolsäure flüssig bleibt. Man läßt die Mutterlauge durch eine Oeffnung am Boden des Gefäßes ablaufen und destillirt sie nochmals, um die Carbolsäure daraus zu erhalten. Die durch Abtropfen oder Centrifugiren von Mutterlauge befreiten Carbolsäurekrystalle werden nochmals destillirt, das Destillat wie oben in kleinen Vorlagen aufgefangen, die man abkühlen läßt und die Gefäße über einem Troge zum Abtropfen der Kresylsäure umgestürzt. Durch die erste Destillation und Krystallisation erhält man in Lowe's Fabrik eine bei 29,5° schmelzende Carbolsäure; durch die zweite ein bei 35° schmelzendes Product. Diese Producte werden nun in einer mit Dampfmacht versehenen Pfanne geschmolzen und mit Wasser vermischt; das flüssige Hydrat der Kresylsäure wird in gewöhnlicher Weise abgeschieden und das feste krystallinische Carbolsäurehydrat der fractionirten Destillation unterworfen, wodurch der Schmelzpunkt der trockenen Carbolsäure auf 42,2° kommt. Alle diese sind „technische" Säuren, die für medicinische Zwecke noch weiter raffinirt werden müssen, um die letzten Spuren von neutralen Kohlenwasserstoffen, übelriechenden Schwefelverbindungen, Theerbasen u. s. w. zu entfernen. In Calvert & Co.'s Fabrik werden die technischen Säuren raffinirt durch passende Behandlung zur Entfernung der Basen und neutralen Kohlenwasserstoffe, und durch Behandlung mit Bleiacetat zur Entfernung der Schwefelverbindungen. Hierauf destillirt man die Säure in Glasretorten vermittelst eines Sandbades; jede Retorte faßt 18 kg, wovon 4/5 abdestillirt werden. Der Rückstand in der Retorte ist eine schwärzliche, syrupöse Substanz, welche unvollkommen krystallisirt und einer weiteren Behandlung zur Gewinnung der in ihr enthaltenen Carbolsäure unterworfen wird. Die flüssige Kresylsäure, welche von den früheren Operationen herstammt, wird in ähnlicher Weise durch Destillation mit Bleiacetat raffinirt, aber in diesem Falle mittelst einer Eisenblase, in der die Destillation bis zur Koksbildung getrieben wird.

Um die Belästigung durch die entweichenden übelriechenden Gase zu vermeiden, die sich oft auf 100 m Entfernung fühlbar macht, ist in Lowe's Fabrik folgende Einrichtung getroffen. Da, wo das Schlangenrohr aus dem Kühlbottich

austritt, ist ein aufsteigendes Zweigrohr angebracht, während das absteigende, zum Ablaufen der Flüssigkeit bestimmte Rohr durch eine S-förmige Krümmung einen hydraulischen Abschluß bildet. Der aufsteigende Zweig führt die uncondensirten Gase zunächst in ein 15 cm weites, über der ganzen Blasenreihe weglaufendes Hauptrohr, aus diesem in eine kleine Kühlschlange und dann in eine thönerne Flasche, in der sich alles Flüssige sammelt. Von hier werden die Gase durch einen Dampfstrahl angesaugt und durch ein Wasser oder Kalkmilch enthaltendes Faß, zur Zurückhaltung von Schwefelwasserstoff, getrieben; die übrigen Gase gehen in eine Feuerung. Das Waschfaß dient zugleich als Sicherheitsvorrichtung im Falle des Zurückschlagens der Gase.

Die in Fig. 102 und 103 versinnlichte Einrichtung der Krystallisirvorlagen vermeidet eine Belästigung durch den Geruch nach Carbolsäure. Es ist eine

Fig. 102.

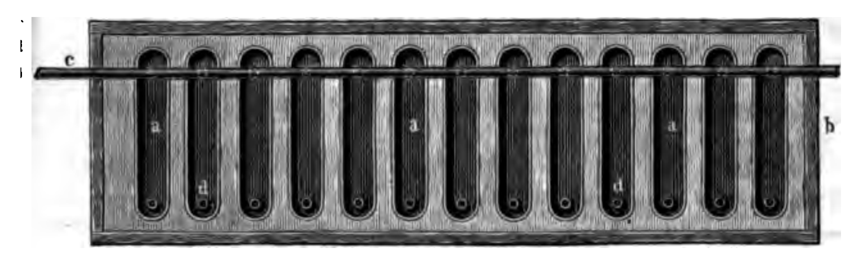
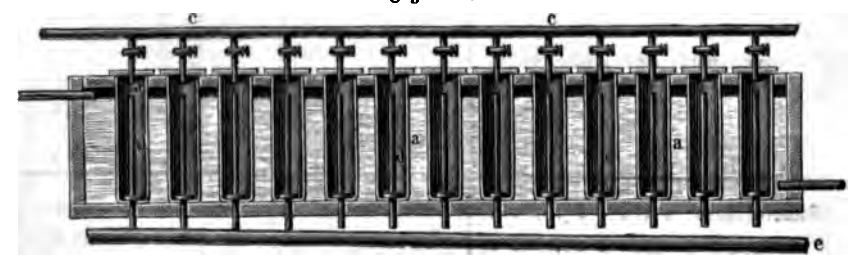


Fig. 103.



Reihe von tiefen, schmalen Gefäßen *a a*, welche mit Zwischenräumen von wenigen Zoll in einem hölzernen Trog *b* aufgestellt sind; letzterer ist mit Salzlauge gefüllt, welche man um die Gefäße herum circuliren lassen kann. Der obere Theil des Troges ist bedeckt, und der Deckel nur zum Durchlaß der Vorlagen geöffnet, welche mit Holzdeckeln verschlossen sind. Das Destillat fließt in einer Röhre *c*, welche je eine Zweigröhre mit Hahn für jedes einzelne Krystallisirgefäß hat, die man so mit aufgelegtem Deckel füllt. Ihre Füllung wird regulirt durch Ueberlaufsröhren *d*, welche in den Boden jedes Gefäßes eingeschraubt sind und in einen Ablauf *e* am Boden münden, der in den Behälter für flüssige Säure führt. Die um die Pfanne herum krystallisirende Salzlauge wird durch eine Eismaschine abgekühlt, um die Erstarrung zu beschleunigen und zu vervollständigen. Wenn sie beendigt ist, entfernt man die Deckel, sowie auch die Röhren *d d*, worauf die Mutterlauge nach *e* abläuft.

Die nicht krystallisirenden, hochsiedenden Phenole werden meist als „flüssige Carbolsäure“ oder „Kresylsäure“ verkauft. Letztere kann man durch Rectification im reinen Zustande erhalten. Hierbei bemerkte Köhler[1]) einmal, nachdem etwa zwei Drittel als ein schwach gefärbtes Oel übergegangen waren, daß das Thermometer plötzlich von 205 auf 300° stieg; dicke weiße Dämpfe kamen massenhaft aus dem Kühler heraus und das Destillat bekam Butterconsistenz. Das Ausziehen des Feuers setzte diesen Erscheinungen kein Ende. Beim Oeffnen der Blase fand sie sich halb gefüllt mit einer schwammigen Kohle. Nachdem das butterartige Destillat durch Natronlauge von Phenolen befreit war, glich es ganz dem gewöhnlichen Rohanthracen der Theerfabriken, und ergab 35 Proc. Reinanthracen. Dieser Unfall, welcher nur einmal vorkam, wurde vermuthlich durch locale Ueberhitzung der Blase verursacht, und beweist, daß Anthracen aus den Phenolen des Steinkohlentheers, deren Siedepunkt weit unter dem seinigen liegt, gebildet werden kann (vgl. K. E. Schulze's Theorie, S. 100).

Ausbringen an reinen Producten aus Roh-Carbolsäure.

Folgende Tabelle ist zusammengestellt aus Angaben in Muspratt-Stohmann's Chemie, 3. Aufl., 6, 1184:

Herkunft des Theers	Natur des Rohöles, das mit Natronlauge behandelt und mit Schwefelsäure zersetzt wurde	Reines Product von 186 bis 203° Siedepunkt Proc.	Hiervon krystallisirte Carbolsäure Proc.	Flüssige Carbol- u. Kresylsäure Proc.
Süddeutschland	Leichtöl	34,7	13,1	21,6
„	Schweröl	44,8	—	44,8
Sachsen	Leichtöl	33,1	13,9	19,2
Sachsen, Rheinland und Wien . . .	?	30,4	6,0	24,4
Diverse	Leichtöl	43,7	29,8	13,9
Süddeutschland und Sachsen . . .	„	41	28	13

Der beträchtliche Abgang beim Raffiniren von Rohkreosot (der rohen Carbolsäure) erklärt sich aus dem Gehalte an Brandharzen, neutralen beigemengten Kohlenwasserstoffen (namentlich Naphtalin), über 203° siedenden Theersäuren und Arbeitsverlust.

Nach Wurtz[2]) ist in verschiedenen Theeren folgende Menge von Phenol enthalten (wobei wohl nicht nur wirkliches Phenol, C_6H_6O, sondern alle „Theersäuren“ gemeint sind):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 859. [2]) Dict. de Chimie, II, 820.

Theer von Wigan Cannel Coal	14	Proc.
„ „ Staffordshire Steinkohle . . .	9	„
„ „ Newcastler Steinkohle . . .	5	„
„ „ Boghead	5	„
„ „ gewissen Torfarten . .	15 bis 20	„

Nach Häussermann[1]) liefern deutsche Theere durchschnittlich 5 bis 6 Proc. Phenol. Dies bedeutet wohl auch alle Phenole zusammen; von reiner Carbolsäure dürfte man kaum jemals mehr als 2 Proc. vom Theer bekommen.

Watson Smith theilt mir folgende Analysen (nach Lowe's Methode, S. 340) von roher Carbolsäure aus Theer von Manchester und Blackburn, beide von Wigan-Cannelkohle stammend, mit:

	Blackburn	Manchester	Manchester
Wasser (Volumprocent)	12^0	13^0	15^0
Erstes (wegzuwerfendes) Oel bis 185^0 siedend . .	11	11	10
Carbolsäure unter 190^0 übergehend	48	45	45
„ „ 195 bis 196^0 übergehend . .	$13^1/_2$	$17^1/_2$	$17^1/_2$
Erstarrungspunkt dieser $61^1/_2$ bis $62^1/_2$ Proc. . .	15	18	$16^3/_4$

Nach demselben bekommt man aus je 1000 Gall. Leichtöl oder Carbolöl von Manchestertheer etwa 50 Gall. rohe Carbolsäure.

Das Ausbringen von Phenolen aus Steinkohlentheer ist auch in den allgemeinen Angaben S. 230, und das aus Hochofen- und Kokstheer ꝛc. S. 69 erwähnt worden.

Analyse der Carbolsäure.

Carbolsäure kommt im Handel in verschiedenen Quantitäten vor, als rohe Carbolsäure (oft mit einer Bezeichnung von deren Procentgehalt), als krystallisirte Carbolsäure von verschiedenem Grade der Reinheit und als flüssige Carbolsäure. Letztere enthält meist die höheren Homologe: Kresole (Kresylsäure), Phlorol ꝛc.; aber zuweilen wird für medicinische Zwecke „verflüssigte Carbolsäure“ (Acidum carbolicum liquefactum) verkauft, welche aus 90 Thln. reinem Phenol und 10 Thln. Wasser oder Alkohol besteht.

Untersuchung von roher Carbolsäure.

Die Eigenschaften der rohen Carbolsäure sind S. 328 erwähnt worden. Man kann ihren Gehalt an Phenolen annähernd bestimmen, wenn man sie in einer graduirten Röhre nach und nach mit dem doppelten Volum 9 procentiger

[1]) Ind. d. Theerfarbstoffe, S. 17.

Natronlauge versetzt und gut schüttelt. [Hager[1]) empfiehlt weingeistige Kalilauge; nach Allen ist das hier beschriebene Verfahren besser.] Das Volum der neutralen Oele kann dann abgelesen werden; sie sind manchmal leichter, manchmal schwerer als die wässerige Schicht. Es ist, wie Hager zuerst vorschlug, zweckmäßig, dann noch ein dem der rohen Carbolsäure gleiches Volumen Ligroin zuzusetzen, wodurch die Abscheidung der wässerigen von der öligen Schicht schärfer wird; natürlich rechnet man das Ligroin von den Theerölen ab. Von irgend welcher Genauigkeit kann bei allen ähnlichen Proben schon darum nicht die Rede sein, weil die Natronlauge (besonders etwas concentrirte) auch indifferente Oele und Naphtalin etwas auflöst. Zur Controle der Ablesung der Neutralöle kann man wie folgt verfahren. Man sättigt in einem eingetheilten Rohr eine abgemessene Menge der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und liest das Volum der abgeschiedenen Phenole ab. Beckurts[2]) nimmt an, daß die Phenole etwa ebensoviel Wasser auflösen, als das Wasser Phenole aufnimmt und zieht sogar für rohe Carbolsäure diese Probe der von Koppeschaar (s. u.) vor.

Folgendes Verfahren zur annähernden Analyse von roher Carbolsäure rührt von C. Lowe her und wird von den englischen Fabriken stets zu deren Werthbestimmung benutzt. Das specifische Gewicht der Säure soll zwischen 1,055 und 1,070 betragen. Man destillirt 1000 Grains (sage 200 ccm) des Musters aus einer Retorte ohne besonderes Kühlrohr und fängt das Destillat in graduirten Röhren auf. Zuerst kommt Wasser, dann ein Oel. Wenn von diesem (abgesehen vom Wasser) 100 Grains (20 ccm) übergegangen sind, wechselt man die Vorlage, liest das Volum des Wassers ab und notirt, ob das Oel auf dem Wasser schwimmt oder umgekehrt. Im ersteren Falle ist es leichtes Theeröl; im zweiten (wünschbareren) Falle kann man es als eine Mischung von Wasser und Carbolsäure mit 50 Proc. der letzteren ansehen. Die nächste Fraction des Destillates fängt man auf, bis ihr Volum 625 Grains (sage 125 ccm) ausmacht; in der Retorte bleiben dann nur noch Kresol und noch höhere Homologe desselben. Diese 125 ccm, welche bis 198° übergehen sollten, enthalten krystallisirbare Carbolsäure und Kresol in verschiedenen Verhältnissen. Um dies approximativ festzustellen, bestimmt man den Erstarrungspunkt, welcher zwischen 15,5 und 24° C. liegen sollte und stellt nun eine Mischung von reinem Phenol und Kresol in solchen Verhältnissen dar, daß sie den gleichen Erstarrungspunkt besitzt. Man kann auch gleich eine Serie Musterproben anfertigen und mit diesen vergleichen. Der Erstarrungspunkt ist leichter festzustellen, wenn man ein Kryställchen Carbolsäure hineinwirft; oder man läßt das Muster erstarren und bestimmt seinen Schmelzpunkt. Sollte durch ein Uebermaß von Kresylsäure das Erstarren ganz verhindert werden, so muß man noch einmal fractioniren, wobei man nur bis 190° geht.

Die auf S. 127 erwähnten, von mir und Zschokke gemachten Bestimmungen über die Schmelzpunkte der Mischungen von reinem Phenol und reinem Parakresol sind leider hier nicht direct zu verwenden, da die „Kresylsäure“ alle drei isomere Kresole enthält. Deshalb kann auch Lowe's Methode nur eine ungefähre Annäherung ergeben.

[1]) Wagner's Jahresb. 1872, S. 675. [2]) Arch. d. Pharm. 1886, 24, 572.

Hierher gehören auch die im vorigen Capitel (S. 313 und 314) erwähnten Methoden von Tidy und Abel zur Bestimmung der Theersäuren im Kreosotöl.

Nach freundlicher Mittheilung von Dr. C. Weyl in Mannheim benutzt man zur Feststellung des Gehaltes an Phenolen in ölhaltiger, roher Säure, wie sie zu Imprägnirungs- und Desinfectionszwecken benutzt wird, meist eine Natronlauge von 30 bis 33° B. (= 1,263 bis 1,297). Stärkere Lauge zieht zugleich solche Körper aus, deren Natronverbindung in dem Laugengemisch unlöslich ist und sich als schwere Schicht zwischen dem ausgezogenen Oel und der Carbolsäure-Natronlauge ausscheidet. Diese (nicht näher untersuchten) Körper gehören zu den schwersten Bestandtheilen des Theeröles.

Watson Smith macht mir hierüber noch folgende Angaben. Kresol hält weniger Hydratwasser als Phenol zurück; daher giebt eine bessere, wenig kresolhaltige, rohe Carbolsäure mehr Wasser ab, als eine schlechtere; bei ersterer kommen bis 16 Proc. Wasser vor.

O. Bach[1]) bestimmt Wasser und Phenol in derselben Probe von roher Carbolsäure. 50 ccm derselben werden in einer Retorte destillirt, bis sich in dem Kühlrohre feste Kohlenwasserstoffe zu verdichten anfangen. Das Destillat wird in einer weiten Bürette aufgenommen, welche 100 ccm in 1/5 eingetheilt hält, und an deren unterem Ende ein Glashahn angeschmolzen ist. In diese hat man vorher etwa 25 ccm gesättigte Kochsalzlösung gegeben und das Volum genau abgelesen. Wenn die Carbolsäure frei von Wasser ist, so scheidet sich das destillirte Oel ganz klar von der Salzlösung; aber wenn es wässerig ist, so bildet das Oel mit dem Wasser und der Salzlösung eine Art Emulsion; durch Schütteln trennen sich jedoch beide Schichten bald klar von einander. Der Zuwachs des Volums der Salzlösung giebt indirect die in dem Rohphenol enthaltene Wassermenge an. Ehe man das Phenol bestimmt, entfernt man die Salzlösung durch den Glashahn, füllt die Bürette bis zum Nullpunkt mit Natronlauge vom specif. Gew. 1,26, verkorkt sie, schüttelt gut um und läßt absetzen. Wenn die Bürette ganz rein und namentlich frei von Fett war, so wird sich das Oel nach einer halben Stunde vollständig abgeschieden haben, und sein Stand kann nun abgelesen werden. Der Unterschied von dem früher abgelesenen Volum giebt sofort den Betrag von Phenolen an.

Toth[2]) schüttelt 20 ccm rohe Carbolsäure mit 20 ccm Kalilauge vom specif. Gew. 1,25 bis 1,30, läßt eine halbe Stunde stehen und verdünnt mit Wasser auf 250 ccm, worauf die theerigen Bestandtheile der rohen Säure sich abscheiden und durch Filtration entfernt werden. Der Rückstand wird mit lauwarmem Wasser gewaschen, bis die alkalische Reaction aufgehört hat; das Filtrat und alle Waschwässer werden gesammelt und auf 3 Liter verdünnt. Von dieser Lösung werden 50 ccm herausgenommen und hierzu 150 ccm von Koppeschaar's Bromlösung (s. u.) und 5 ccm concentrirte Salzsäure gesetzt. Die Mischung wird 20 Minuten lang hin und wieder aufgeschüttelt, 10 ccm Jodkaliumlösung zugesetzt und nach höchstens 5 Minuten langem Stehen Stärke-

---

[1]) Chem. Zeitg. 1882, S. 989. [2]) Fresenius' Zeitschr. 25, 160.

lösung zugesetzt und das freie Jod, wie unten zu beschreiben, mit Natriumthiosulfat titrirt.

Den Procentgehalt von Wasser im Phenol kann man nach Vulpins[1]) annähernd durch Zusatz von Olivenöl bestimmen. Wasserfreie oder sehr wenig Wasser enthaltende Carbolsäure läßt sich mit seinem vielfachen Volum davon mischen, ohne trüb zu werden. Je mehr Wasser sie enthält, desto weniger Oel nimmt sie ohne Trübung auf. 4 Vol. rohe Carbolsäure, welche nicht über 10 Proc. Wasser enthält, giebt eine klare Mischung, wenn sie mit 4 Thln. Olivenöl gut aufgeschüttelt wird; ein fünftes Volum Oel verursacht starke Trübung.

Casthelaz[2]) giebt folgende Notizen über die Untersuchung von roher und unreiner (flüssiger) Carbolsäure:

„Rohe Carbolsäure“ ist eine schwarzbraune oder schwarze Flüssigkeit, welche Phenole, Kresol, verseifbare Oele, nicht verseifbare Oele, Naphtalin, Wasser und Schwefelammonium enthält. Der Procentgehalt an krystallisirbarem Phenol wird nach Lowe's Methode (S. 340) bestimmt; „rohe 60 procentige Carbolsäure“ bedeutet eine Säure, in der Lowe's Methode 60 Proc. wirkliches Phenol anzeigt. — „Flüssige Carbolsäure“ (nicht zu verwechseln mit verflüssigter reiner Säure) von 100—95—50 Proc. bedeutet einen Artikel, welcher den genannten Procentgehalt an Kresol enthält, denn diese Säuren enthalten nur Spuren von krystallisirbarem Phenol. Sie haben einen mehr oder minder unangenehmen Geruch, herrührend von Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium oder organischen Basen. Diese Schwefelverbindungen entdeckt man leicht durch Schütteln mit Wasser und Zusatz von basischem Bleiacetat, welches einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag von Schwefelblei hervorbringen wird. Die Schwefelverbindungen können durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumbisulfit entfernt werden, welches dabei in Thiosulfat übergeht (Casthelaz's Patent, 1881). Die Tiefe der Farbe des rohen Phenols hängt von der Art des Waschens der rohen Carbolsäure vor dem Umdestilliren ab. Je mehr Basen darin geblieben sind, desto dunkler wird die Säure mit der Zeit. — Die flüssigen Carbolsäuren von 95 und 90 Proc. enthalten 5 oder 10 Proc. Wasser; „50 procentige flüssige Carbolsäure“ ist ein Kunstproduct, welches nur in Zeiten der Noth auf dem Markte erscheint. Es sollte 50 Proc. Kresylsäure und verseifbare Oele, 40 Proc. schwere und leichte nicht verseifbare Oele und 10 Proc. Wasser enthalten; aber es sind in letzter Zeit aus englischen und deutschen Fabriken Producte in den Handel gekommen, welche nicht einmal 30 Proc. verseifbare Oele enthalten.

Statt der gewöhnlichen Probe mit Natronlauge empfiehlt Casthelaz folgende Proben:

1) Man schüttle 50 ccm der flüssigen Carbolsäure mit 50 ccm Wasser. Das Volum der Carbolsäure sollte fast gleich bleiben; wenn nicht, so enthält sie Alkohol, Glycerin, carbolsaures Natron etc.

2) Man schüttle 50 ccm der flüssigen Carbolsäure mit 50 ccm Schwefelsäure, verdünnt mit 50 Proc. Wasser. Eine etwa eintretende kleine Volum-

[1]) Wagner-Fischer's Jahresb. 1884, S. 494. [2]) Bull. Soc. Chim. 42, 574.

verringerung der Carbolsäure entspricht ihrem Wassergehalt. Wenn die Volumverringerung bedeutend ist, so ist wahrscheinlich carbolsaures Natron vorhanden und die unlösliche obere Schicht zeigt die Menge der Kresylsäure und anderer verseifbarer Producte an.

3) Man mischt 100 ccm flüssige Carbolsäure mit 100 ccm Natronlauge von 1,38, und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter. Hierdurch werden die unverseifbaren Producte abgeschieden; das Naphtalin schwimmt im festen Zustande obenauf und kann gesammelt und gewogen werden.

4) 100 ccm werden in einer tubulirten Retorte destillirt, wobei das Thermometer bis 1 cm vom Boden reicht. Man notirt 1) das vom Kresol herüberkommende Wasser, 2) das ölige, zwischen 182 und 190° destillirende, wesentlich aus Phenol bestehende Product, 3) den Procentgehalt der zwischen 190 und 205° übergeht = Kresol, 4) das in der Retorte Zurückbleibende.

Die Probe der Deutschen Pharmakopoe auf „90 procentige rohe Carbolsäure“ ist wie folgt: Man schüttle 9 Vol. Natronlauge von 1,079 bis 1,08 sehr gründlich mit 1 Vol. der rohen Carbolsäure und lasse vollkommen absetzen; der unlösliche Theil, welcher oben aufschwimmt und flüssig oder halbflüssig ist, sollte nicht 10 Vol.-Proc. übersteigen. Das wird aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgeschieden, und sollte bei einer guten, nicht zu viel Kresol enthaltenden Waare in höchstens 30 Thln. Wasser löslich sein.

Hager probirt Rohphenol von nicht unter 85 Proc., indem er 10 ccm mit 20 ccm Glycerin schüttelt, vorsichtig erwärmt, wieder schüttelt und 6 bis 10 Stunden absetzen läßt. Die untere, hellere Schicht ist eine Lösung der Phenole in Glycerin; die obere, dunklere besteht aus den Verunreinigungen.

In England wird in neuester Zeit die rohe Carbolsäure zuweilen durch Zusatz der phenolartigen Substanzen aus dem Hohofentheer verfälscht (vgl. Nachtrag). Diese Körper stehen in chemischer Beziehung den Steinkohlentheer-Phenolen weit weniger nahe, als den complicirteren Phenolen des Holz- und Braunkohlentheers. Vielleicht ist ihre antiseptische Eigenschaft ebenso gut entwickelt, als die der Steinkohlentheer-Phenole, aber keinesfalls ist es erlaubt, sie diesen ohne Benachrichtigung des Käufers zuzusetzen.

Analyse der reinen Carbolsäure.

Die Eigenschaften des chemisch reinen Phenols sind S. 121 beschrieben worden. Gewöhnliche technisch „reine“ Carbolsäure kann Spuren von Mineralsubstanzen, wie Natrium-, Calcium-, Kupfer-, Bleiverbindungen, aber immer nur in äußerst geringen Mengen enthalten. Oefter sind kleine Mengen in höher siedenden Phenolen von Substanzen, welche die Entwickelung einer rothen oder gelblich-braunen Farbe verursachen, nur im Wasser vorhanden. Krystallisirtes Phenol kann bis 5 Proc. Wasser enthalten; erst wenn es 7 Proc. Wasser und darüber enthält, bleibt Carbolsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Ein Wassergehalt erniedrigt den Schmelzpunkt der Phenole; er vermehrt auch seine Löslichkeit in Wasser (vielleicht lassen sich die von allen anderen Beobachtern ab-

weichenden Angaben Allen's über die Löslichkeit des Phenols, S. 122, auf diesem Wege erklären). Man kann schon 1 Proc. Wasser erkennen, wenn man das Phenol mit dem gleichen Volum Chloroform oder Aether schüttelt, wodurch sich in diesem Falle eine milchige Flüssigkeit bildet. Die Menge des Wassers läßt sich annähernd abschätzen durch die Volumvermehrung einer concentrirten Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung (S. 341). Eine genaue quantitative Bestimmung des Wassers kann man vornehmen, indem man das Phenol mit dem fünffachen Gewichte fein geschlemmten Bleioxyds schüttelt und bei 70 bis 80° bis zur Gewichtsconstanz trocknet.

Die höher siedenden Phenole erniedrigen den Schmelzpunkt der Carbolsäure bedeutend. Dies wird sehr klar durch die Versuche von mir und Zschokke (S. 127) erwiesen, wonach eine solche Schmelzpunktserniedrigung eintritt, selbst wenn das zweite Phenol Parakresol ist, welches erst bei 32,5° schmilzt. Aber da technische Carbolsäure noch größere Mengen von Metakresol enthält, welches bis weit unterhalb der gewöhnlichen Temperatur flüssig ist, so muß die Schmelzpunktserniedrigung noch weit bedeutender als bei jenen Versuchen sein. Die röthliche oder bräunliche Flüssigkeit, in der nicht absolut reines Phenol aufbewahrt wird, enthält meist diese höheren Phenole. Wenn man von dieser freien Carbolsäure, selbst bei einem Gehalte von mehreren Procent Wasser, einige Zeit in einer offenen Schale erhitzt und über concentrirten Schwefel in einem Exsiccator erkalten läßt, so erstarrt sie zu einer weißen krystallinischen Masse von etwa 40° Schmelzpunkt, wenn sie aber ein wenig Kresol enthält, so ist der Rückstand braun und hat einen viel niedrigeren Schmelzpunkt, ist sogar zuweilen flüssig. Es sind vermuthlich gerade diese Substanzen, welche durch einen Oxydationsproceß die Röthung des Phenols hervorbringen (S. 333). Sie werden auch angezeigt, wenn man Phenol mit seinem dreifachen Volum reiner, concentrirter Schwefelsäure schüttelt, der sie eine gelbe, braune oder rothe Farbe mittheilen; auch dadurch, daß sich mit Glycerin eine trübe Mischung bildet, und daß mit Brom ein Product entsteht, welches sich von reinem Tribromphenol dadurch unterscheidet, daß es nicht rein krystallinisch ist, daß es gefärbt ist und unter 90° schmilzt. Man vergleiche auch Allen's Tabelle über die Verschiedenheit des Verhaltens von Carbol- und Kresylsäure, S. 126.

Krystallisirte Carbolsäure sollte keinesfalls Schwefelverbindungen enthalten, welche ihr einen ekelhaften Geruch mittheilen und die man durch basisches Bleiacetat (S. 342), oder durch Kochen einer alkalischen Lösung mit Bleihydroxyd entdecken kann.

Verflüssigte reine Carbolsäure, d. h. reines Phenol, welches durch Zusatz von 10 Proc. Wasser, Alkohol oder Glycerin absichtlich flüssig gemacht worden ist, läßt sich von jener „flüssigen Carbolsäure“, welche wesentlich aus Kresolen besteht (S. 342), unterscheiden durch ihren Siedepunkt, welcher bei oder unter 100° anfängt und schnell auf 185 bis 193° ansteigt, während der zuletzt genannte Artikel bei 185 bis 200° siedet; dann durch ihre Löslichkeit in Wasser (die verflüssigte reine Säure braucht höchstens 18 Thle. Wasser zu völliger Lösung, während Kresylsäure selbst von 50 Thln. Wasser nicht vollkommen auf-

gelöst wird); durch die verschiedenen Eigenschaften der Bromniederschläge und alle die anderen S. 126 und 127 angeführten Unterscheidungsreactionen.

Ihr Procentgehalt an reinem Phenol wird durch eine der unten zu beschreibenden Methoden bestimmt.

Schlickum[1]) gründet eine Methode dafür auf die Volumvermehrung, welche das Schütteln mit dem gleichen Wasservolum auf verflüssigte Carbolsäure hervorbringt. Diese Methode ist genau, verlangt aber sehr genaue Messung, da ein Unterschied von 1 ccm schon 8 bis 10 Proc. Wasser entspricht.

Vulpius schlug eine ähnliche Methode vor, welche von Salzer[2]) weiter ausgebildet worden ist. Er macht auch darauf aufmerksam, daß wasserfreies Phenol eine klare Mischung mit Schwefelkohlenstoff giebt, wässeriges Phenol aber eine milchige Flüssigkeit, welche um so mehr Säure zur Aufklärung erfordert, je mehr Wasser das Phenol enthält (S. 342).

Kleine Mengen von Kresol werden durch diese Methoden nicht angezeigt; vgl. Beckurts (Arch. Pharm. [3] **24**, 580).

Die genaue quantitative Bestimmung des Phenols geschieht stets durch Zusatz von Brom als Tribromphenol, eine von Landolt 1871 entdeckte Reaction.

Tribromphenol. Es erscheint in weißen, sternförmig gruppirten Nädelchen von eigenthümlichem Geruch, schmelzend bei 95°, unlöslich in Wasser, Säuren und etwas verdünntem Alkohol, löslich in Alkalien, Aether und absolutem Alkohol. Man braucht daher das Phenol oder dessen Lösung in Wasser oder wässerigem Alkohol nur anzusäuern und mit Bromwasser zu versetzen, bis die Flüssigkeit eine bleibende gelbe Farbe angenommen hat. Es ist am besten, wenn man erwärmt, bis der Niederschlag zu einem Oele schmilzt und dann wieder abkühlen läßt; dann erstarrt das Product zu einem Kuchen, welchen man leichter abwaschen, trocknen und wiegen kann. Wenn viel Kresol vorhanden war (das gleichfalls ein unlösliches, aber flüssiges Tribromderivat giebt), so ist der Niederschlag eine klebrige Masse. Man kann daher Phenol auf diesem Wege nicht von Kresol trennen. 100 Thle. $C_6H_2Br_3(OH)$ entsprechen 28,4 Thln. $C_6H_5(OH)$; die Menge Brom, welche 1,000 Phenol anzeigt, würde 1,106 Kresol anzeigen.

Als gewichtsanalytische Methode ist diese Reaction nicht genau, denn Weinreb[3]) hat gezeigt, daß der Niederschlag nicht $C_6H_3Br_3O$, sondern $C_6H_2Br_3, OBr$ ist; aber beim Titriren macht das vierte Bromatom Jod aus Jodkalium frei, so daß Koppeschaar's volumetrische Methode doch genau ist. Beckurts[4]) bestätigt dies.

Die gewichtsanalytische Methode wird auch dadurch erschwert, daß Tribromphenol bei 100° ziemlich flüchtig ist. Aber die Bildung dieser Verbindung kann zu einer genauen volumetrischen Bestimmung benutzt werden, welche zuerst von Koppeschaar[5]) vorgeschlagen worden ist. Wir beschreiben hier seine Methode,

---

[1]) Pharmac. Zeitg. 1884, S. 794. [2]) Ebendas. 1886, Nr. 1. [3]) Monatshefte für Chemie, 1885, S. 506. [4]) Arch. Pharm. 1886, **24**, 561. [5]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1876, S. 233.

welche noch immer die am meisten angewendete ist. Die erforderlichen Flüssigkeiten sind:

1) Eine Lösung von Natriumthiosulfat, welche genau einer 5 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung entspricht;
2) Stärkelösung;
3) Bromwasser von solcher Concentration, daß 50 ccm nach der Zersetzung mit Jodkalium 18 bis 20 ccm der Thiosulfatlösung erfordern;
4) Eine Lösung von Jodkalium, welche 125 g KJ im Liter enthält.

Man löst 4 g der zu prüfenden Carbolsäure in Wasser und verdünnt auf 1 Liter. 25 ccm von dieser Lösung pipettirt man in einen mit Glasstopfen versehenen Halbliterkolben, füllt ihn geschwind bis zur Marke mit Bromwasser, schließt ihn und schüttelt einige Zeit. Ehe man das Bromwasser zugiebt, pipettirt man 50 ccm desselben in ein kleines, 5 ccm der Jodkaliumlösung enthaltendes Becherglas. Nach einer halben Stunde entleert man den Inhalt des Halbliterkolbens in ein großes Becherglas, welches schon 5 ccm der Jodkaliumlösung enthält und spült den Kolben zweimal in dasselbe Becherglas aus. Dann titrirt man die Flüssigkeiten sowohl in dem kleinen als in dem großen Becherglas, indem man gegen das Ende der Operation etwas Stärkelösung zusetzt und abliest, wenn die blaue Farbe nach ein paar Minuten nicht mehr wiederkehrt. — Wir haben also 25 ccm der Phenollösung angewendet, entsprechend 0,1 g des Phenols; dazu haben wir 475 ccm Bromwasser gesetzt, und wir haben 50 ccm des letzteren mit einer Thiosulfatlösung von angeführter Stärke titrirt. Wenn wir die Zahl der für die 50 ccm Bromwasser erforderten Cubikcentimeter Thiosulfat mit *a*, und die für den Ueberschuß von Brom in den 25 ccm der Lösung verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfatlösung mit *b* bezeichnen, so giebt die Formel

$$(9{,}5\,a - b)\;0{,}61753$$

direct den Procentgehalt an Phenol in der Probe an.

Koppeschaar erwähnt auch, daß man statt Bromwasser eine Mischung von 5 Mol. Bromnatrium und 1 Mol. Natriumbromat anwenden könne. Man erhält diese Mischung, wenn man zur Natronlauge einen Ueberschuß von Brom setzt und zur Trockniß eindampft. Das entstehende Salzgemenge wird wieder aufgelöst und giebt beim Zusatz von Salzsäure sein ganzes Brom im freien Zustande ab:

$$5\,NaBr + NaBrO_3 + 6\,HCl = 6\,NaCl + 6\,Br + 3\,H_2O.$$

Es ist aber nicht nöthig, die ursprüngliche Mischung zur Trockniß zu verdampfen; es genügt, die Lösung des Broms in Aetznatron einige Zeit lang zu kochen.

Allen[1]) hat gezeigt, daß eine gekochte Lösung dieser Art ihren Titer lange Zeit behält. Er hatte selbst früher[2]) vorgeschlagen, diese Lösung statt Bromwasser anzuwenden und ihren Titer durch Rechnung zu ermitteln, indem man eine Normalnatronlösung zur Darstellung des Gemisches anwende; aber diese

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 64. [2]) Commercial Organic Analysis, 1879, vol. I, p. 307.

sehr indirecte Methode führt ein Element der Ungewißheit ein und ist weniger sicher als Koppeschaar's Originalmethode, die auch von Waller vorgezogen wird [1]).

Es scheint am sichersten, das Bromwasser mit reinem Phenol selbst zu titriren. Dies ist von Diacosa [2]) vorgeschlagen worden, und wird auch von Allen in seinen jüngsten Vorschriften zur Bestimmung des Phenols in Carbolseife angewendet (s. unten). Diacosa läßt die wässerige Phenollösung in Bromwasser einlaufen und bestimmt den Endpunkt, indem er einen Tropfen der klaren Lösung auf Jodkaliumstärkepapier setzt. Dies war zuerst von Degener [3]) vorgeschlagen worden. Chandelon [4]) braucht denselben Indicator, aber wendet bromirte Natronlauge statt Bromwasser an. Diese directen Proben sind ganz ungenau, in Folge der Bildung von Tribromphenolbromid (S. 345).

Beckurts (a. a. O.) empfiehlt Folgendes als die sicherste Methode. Die angewendeten Lösungen sind:

1) Eine Hundertstel-Normallösung von Bromkalium = 5,939 g KBr im Liter.

2) Eine $^1/_{500}$ Normallösung von Kaliumbromat = 1,6666 g $KBrO_3$ im Liter.

3) Eine Lösung von 125 g KJ im Liter.

4) Eine $^1/_{10}$ Normallösung von Natriumthiosulfat = 12,4 g $Na_2S_2O_3, 5H_2O$ im Liter, welche 0,008 g Br oder 0,00156 g Phenol pro Cubikcentimeter entspricht.

Man giebt in eine mit gutem Glasstopfen versehene Flasche 25 bis 30 ccm Phenollösung (1 : 1000), setzt je 50 ccm der Lösungen von Bromkalium und Kaliumbromat, dann 5 ccm concentrirte Schwefelsäure zu und schüttelt kräftig. Nach 10 bis 15 Minuten setzt man 10 ccm der Jodkaliumlösung zu und titrirt das ausgeschiedene Jod mit der Thiosulfatlösung. — Dieses Verfahren ist genau, wenn man Lösungen von reiner Carbolsäure oder Mischungen, aus denen sie rein isolirt werden kann, zu untersuchen hat, aber es schlägt fehl bei roher Carbolsäure oder kresolhaltigen Mischungen.

Natürlich giebt eine directe Anwendung von Koppeschaar's Methode ganz unbrauchbare Resultate bei den hochsiedenden, in Wasser schwer oder nicht löslichen Phenolen des Kreosotöls [5]). Man kann hier mit Bromwasser und Salzsäure titriren, nachdem man die Phenole in Natronlauge aufgelöst hat; aber auch dies wird nur rohe Annäherungsresultate geben, um so mehr, als die Berechnungsfactoren nach der Formel des Phenols differiren sollten (S. 345).

Leube's colorimetrische Methode mit Eisenchlorid [6]) und Nietsch's Methode der Verwandlung der Phenole in Barium- oder Bleisalze ihrer Sulfosäuren [7]) können sicher keine genaueren Resultate geben.

---

[1]) Chem. News 43, 152. Die von Allen angegebenen Zahlen zur Berechnung der Resultate, welche leider auch in meinem Buche von 1882 wiedergegeben waren, sind falsch. Jeder Cubikcentimeter der über 6,17 ccm hinaus verbrauchten Thiosulfatlösung zeigt 0,00157 g Verunreinigungen, in 0,1 g der Probe, oder 1,57 Proc. an. [2]) Repert. analyt. Chem. 2, 137. [3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 17, 390. [4]) Bull. Soc. Chim. 38, 69. [5]) Kleinert, Zeitschr. f. analyt. Chemie 23, 1. [6]) Dingl. Journ. 202, 308. [7]) Wagner's Jahresb. 1879, S. 1036.

Zur Analyse von Carbolseife giebt Allen (The Analyst 1886, 11, 103) folgende ausführlichere Anweisungen. Die im freien Zustande zu der Seife gesetzten Theersäuren (Phenole) werden zum Theil durch das oft vorhandene freie Alkali gebunden, was nicht unwichtig ist, insofern als die antiseptischen Eigenschaften des Phenol- und Kresolnatriums zweifelhaft sind. Für die Analyse ist zu bemerken, daß diese Verbindungen von Petroläther nicht gelöst werden [1]).

Allen löst nun 5 g Seife in warmem Wasser mit Zusatz von 20 bis 30 ccm 10 proc. Natronlauge, läßt erkalten, schüttelt mit Aether aus, läßt den ätherischen Auszug bei niedriger Temperatur verdunsten und erfährt so das Gewicht der Kohlenwasserstoffe. Die alkalische Lösung wird mit gesättigter Kochsalzlösung behandelt, wodurch die fettsauren Natriumsalze als Seife ausgeschieden werden. Man schüttelt um und filtrirt; falls die Seife nicht leicht coagulirt, giebt man ein wenig in Wasser gelöste Palmöl- oder Talgseife hinzu. Der Niederschlag wird zweimal mit starker Salzlösung ausgewaschen, sämmtliche Filtrate gesammelt und zu einem Liter aufgefüllt. 100 ccm der Flüssigkeit (= 0,5 g Seife) werden in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, titrirtes Bromwasser zugegeben und gut geschüttelt. Man setzt Bromwasser zu, bis die Flüssigkeit bleibend gelb geworden ist. Wenn die Seife mit krystallisirter Carbolsäure fabricirt worden war, so fällt der Niederschlag in schneeweißen, krystallinischen Flocken aus; war aber hauptsächlich Kresol (etwa „Calvert's Carbolsäure Nr. 5“) angewendet worden, so ist er milchig und scheidet sich schwer ab. Zuweilen ist es in diesem Falle nützlich, ein bekanntes Gewicht reinen (kryst.) Phenols zuzusetzen, da sich der Niederschlag dann schnell absetzt und die Gelbfärbung leichter erkannt wird.

Als Bromlösung benutzt man eine Mischung von gesättigtem Bromwasser mit dem doppelten Volum Wasser, welche ungefähr 1 Proc. Brom enthalten wird. Man verbraucht sie aus einer Mohr'schen [2]) Bürette, welche nicht ganz dicht verschlossen ist; die letzten Cubikcentimeter in der Bürette werden nicht verwendet. Unmittelbar vor oder nach dem Titriren muß die Bromlösung auf Carbolsäure eingestellt werden, und zwar mit einer Lösung von Calvert's Nr. 2 oder Nr. 5, je nach der in der Seife enthaltenen Qualität. Zu diesem Behufe löst man 0,5 der betreffenden Carbolsäure und 5 g carbolfreie Seife in 20 ccm 10 proc. Natronlauge, fällt, wie angegeben, mit Salzlösung aus, füllt das Filtrat zu einem Liter auf und titrirt 100 ccm des Filtrats mit der Bromlösung. Das verbrauchte Volum derselben entspricht 0,050 g Theersäure.

Zur Controle säuert man den Rest der von der ausgesalzenen Seife abfiltrirten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und versetzt mit Bromwasser in geringem Ueberschuß; dann schüttelt man mit Schwefelkohlenstoff (zuerst 5 bis 10 ccm, später je 5 ccm) aus, bis dieser sich nicht mehr roth oder gelb färbt, und

---

[1]) Ich glaube nicht, daß irgend erhebliche Mengen von Natriumverbindungen der Phenole in der Seife vorkommen können. Was man bei Seifenanalysen als „freies“ Alkali bezeichnet, ist, mit Ausnahme der Schmierseifen, so gut wie ausschließlich kohlensaures Natron, welches durch Phenole nicht zersetzt wird. [2]) Sicher besser aus einer Glashahnbürette!

läßt ihn verdunsten. Hierbei hinterbleiben die Bromverbindungen der Phenole; dasjenige des reinen Phenols (kryſtall. Carbolsäure) bildet lange, fast farblose Nadeln, deren Gewicht mit 0,281 multiplicirt annähernd den Betrag an Phenol angiebt; dasjenige des Kresols (aus roher Carbolsäure, z. B. Calvert's Nr. 5) ist tief gelb, orange oder roth und zeigt wenig Neigung zum Krystallisiren.

Anwendungen der Carbolsäure.

Im reinen Zustande wird das Phenol in der Farbenfabrikation angewendet, namentlich zur Darstellung der Pikrinsäure und des Corallins; bekanntlich hat die Pikrinsäure und ihre Salze auch eine ausgedehnte Anwendung zur Fabrikation von Sprengstoffen erfahren. Auch eine Anzahl von Azofarbstoffen sind schon damit dargestellt worden, und es ist ganz sicher, daß diesem Körper, wie auch seinen Homologen, viele weitere Anwendungen in diesem Gebiete bevorstehen. Dagegen ist es sehr fraglich, ob es sich je lohnen wird, das Phenol zum Ausgangspunkte für Rosanilin und dessen Derivate zu verwenden, wie man es vorgeschlagen hat. Phenol ist auch der Ausgangspunkt zur Fabrikation der Salicylsäure.

Weitaus die größte Menge der Carbolsäure wird verwendet zur Ausnutzung ihrer antiseptischen Eigenschaften. Zur Desinfection von Latrinen, von Viehställen bei Seuchen, selbst von menschlichen Wohnungen ist vermuthlich die kresolhaltige Säure, deren geringere Sorten flüssig sind, ebenso werthvoll als das reine krystallisirte Phenol; ebenso zur Conservirung von Rindshäuten, Knochen &c., z. B. für überseeischen Transport. Die Holzimprägnation mit schwerem Steinkohlentheer beruht wenigstens theilweise auf demselben Princip. Die Conservirung von Fleisch auf diesem Wege ist auch oft vorgeschlagen worden, dürfte aber wegen des hartnäckig anhaftenden Geruches und beißenden Geschmackes der Carbolsäure kaum praktisch sein. Auch zur Conservirung des Rübensaftes hat man sie vorgeschlagen [1]).

Hacke (D. R.-P. Nr. 16 022 und 19 633) setzt Carbolsäure in der Weißgerberei der gewöhnlichen Mischung von Alaun und Kochsalz zu; auch macht er „künstliches Leder" durch Behandlung von Stoffen mit einer Leimlösung und hierauf mit einem Gemisch der Lösungen von Alaun, Kochsalz und Carbolsäure.

Für medicinische Zwecke, also namentlich für inneren Gebrauch, aber auch für Lister's antiseptische Wundbehandlung, zum Reinigen der Instrumente, der Hände, Kleider &c., zieht man jedenfalls stets die ganz reine krystallisirte Carbolsäure vor, schon wegen ihrer leichteren Löslichkeit und ihres weniger unangenehmen Geruches, den man sogar durch sehr wenig Geraniumöl u. dgl. ganz maskiren kann [2]).

Was die Löslichkeit betrifft, so stellt es sich heraus, daß manche Phenole von etwas niedrigerem Schmelzpunkte als andere, doch eine größere Löslichkeit

[1]) Cunisset, Bull. Soc. Chim. 1874, 21, 47. [2]) Vergl. hierüber, sowie auch über die Löslichkeit und andere Eigenschaften des reinen Phenols das zweite Capitel, S. 57 ff.

besitzen, als die letzteren — augenscheinlich weil die Erniedrigung des Schmelzpunktes mehr von einem Gehalte an Wasser, als von dem an Kresol herstammte. Man hält es für hinreichend, wenn das Phenol mit 19 Thln. Wasser von Mitteltemperatur eine klare Lösung giebt.

Rohes carbolsaures Natron wird unter dem Namen „house preservatory“ als Mittel gegen Hausschwamm verwendet[1]).

Carbolsäurepräparate.

Diese sind meist Mischungen von roher Carbolsäure mit Kalk, häufig von geringem Desinfectionswerthe, von denen hier nur einige erwähnt werden können. Macdougall's desinfecting powder besteht aus einer Mischung von roher Carbolsäure mit unreinem schwefligsaurem Kalk, dargestellt durch Leiten von schwefliger Säure über erhitzten Kalkstein. Calvert's Carbolic Acid powder besteht aus einer Mischung von Carbolsäure mit dem kieseligen Rückstande von der Behandlung des Kaolins mit Schwefelsäure (wie in der Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde). Man bestimmt ihren Gehalt an roher Carbolsäure (der 12 bis 15 Proc. betragen sollte, oft aber weit darunter ist) durch Destillation von 100 g in einer Glasretorte und Abscheidung des öligen Destillates von dem wässerigen. Ersteres sollte wenigstens mit Natronlauge geprüft werden (nach S. 207), da es oft zur Hälfte aus werthlosen, indifferenten Theerölen besteht. Das wässerige Destillat enthält freilich auch noch Phenole, so daß eine Bestimmung derselben mit Brom kaum zu umgehen ist. Die mit Kalk bereiteten Desinfectionspulver muß man vor der Destillation mit Schwefelsäure eben sauer machen. Neuerdings bringt Calvert's Firma auch ein 50 procentiges Präparat in Tafeln in den Handel[2]).

Die Süvern'sche Desinfectionsmasse besteht aus Kalk, Chlormagnesium und Theer[3]), gehört also nur indirect hierher.

J. F. Holtz' Phenolith (D. R.-P. Nr. 6498) wird dargestellt durch Auflösung von entwässerter Borsäure in Phenol oder Kreosot, die davon bis zu 40 Proc. aufnehmen; die Masse, von zäher Extractconsistenz, läßt sich durch Zusatz von wenig Kochsalz, Borax oder Salpeter in Pulver von hochprocentigem Phenolgehalt verwandeln.

Carbolseife wird gewöhnlich als 10 oder auch 20 Proc. Phenol enthaltend verkauft, enthält aber häufig viel weniger (Allen, S. 348) und verliert auch stets einen Theil davon durch Verdunstung beim Lagern. Die billigeren Sorten enthalten meist Kresol.

Phenolzinklösung wird von Busse[4]) zur Conservirung von Holz in Lagerkellern von Brauereien, Spiritusbrennereien &c. gegen Fäulniß und Schwamm verwendet; auch für Hopfenstangen, Weinrebpfähle u. dgl. Die Lösung wird mit

---

[1]) Wagner's Jahresb. 1872, S. 826. [2]) Chem. News 40, 38. [3]) Vergl. Schrader und Berens, in Wagner's Jahresb. 1871, S. 702. [4]) Chem. Zeitg. 1885, S. 602.

einem Pinsel aufgestrichen, am besten nach vorgängiger Mischung mit Magnesia (diese Behandlung wird theurer und dabei weniger wirksam, als Kreotisiren unter Druck, S. 300, sein).

Naphtalin.

Das Naphtalin ist einer der in größter Menge vorkommenden Bestandtheile des Steinkohlentheers, welcher davon selten unter 5 Proc. und zuweilen bis 10 Proc. enthält. Große Mengen davon erhält man im rohen Zustande, meist unabsichtlich, durch Abkühlung des Kreosotöls, dessen erste Antheile oft fast vollständig erstarren. Dieses rohe Naphtalin galt früher für eine große Belästigung, da die Consumenten des Kreosotöls es nicht haben wollten und sonst keine Verwendung dafür bestand. Selbst jetzt kann man das Naphtalin des Theers zum Theil nicht anders als durch Beimischung zum Kreosotöl oder zum Verbrennen benutzen; doch besteht schon eine ziemlich bedeutende Nachfrage für Farbenfabrikation und zum Gas-Carburiren (vgl. Schluß dieses Capitels), und wird daher ziemlich viel Naphtalin für diesen Zweck aus dem Kreosotöl herausgenommen.

Livesey und Kidd (Am. Pat. Nr. 258 778) wollen dies in gründlicherer Weise dadurch thun, daß sie das Schweröl in einem geschlossenen Kessel erhitzen und einen Luftstrom über die Oberfläche des Oels leiten. Die Luft reißt das Naphtalin mit etwas Oel fort, die in einer Kammer condensirt werden. Die condensirte Masse wird unmittelbar zur Fabrikation eines zur Carburirung von Luft oder Gas brauchbaren Artikels benutzt, indem man sie wieder schmilzt und in mit kaltem Wasser umgebene Formen gießt, die wie Kerzenformen aussehen, aber oben weiter sind. Die Stangen werden sofort nach dem Erstarren aus den Formen herausgenommen, und das, ganz an der Oberfläche befindliche Oel wird abgewischt, ehe es wieder in das Naphtalin einsinken kann. Ohne die plötzliche Abkühlung mit Wasser würde es sich gar nicht abscheiden.

Dieses Verfahren kann bestenfalls nur ein sehr schlecht raffinirtes Naphtalin ergeben. In Europa wenigstens ist jetzt nur ein solches Naphtalin verkäuflich, welches an der Luft nicht leicht roth wird, und dies kann man nur durch sorgfältigere Behandlung erreichen, nämlich durch Heißpressen, chemisches Waschen und Destillation.

Das Heißpressen des Rohnaphtalins ist vielleicht der wichtigste Theil seiner Raffinirung; manche behaupten sogar, daß man es so ausführen könne, daß eine chemische Waschung vor der Destillation unnöthig sei. Man führt es in Pressen mit hohlen, durch Dampf geheizten Platten, wie Stearin- oder Anthracenpressen aus; vgl. S. 264. Natürlich hängt viel von richtiger Regulirung der Temperatur ab. Je höher sie ist, um so besser entfernt man die Verunreinigungen, aber mit ihnen wird dann auch viel Naphtalin fortgehen, lange, ehe sein Schmelzpunkt erreicht ist, weil seine Löslichkeit in den begleitenden Oelen bei höherer Temperatur rasch ansteigt.

Man kann auch so operiren, daß man die unreine Masse auf eine gewisse Temperatur erwärmt und dann preßt oder centrifugirt; aber dies wirkt nicht so

gut wie eine Presse mit Dampfheizung, wie beim Anthracen ausgeführt worden ist (S. 265).

Man ist jetzt so weit gekommen, daß man aus dem sich aus dem Kreosotöl abscheidenden Rohnaphtalin ohne große Kosten einen vollständig reinen Artikel machen kann, und manche Arbeiter ziehen dieses Rohnaphtalin sogar dem reineren aus dem Carbolöl vor; aber in anderen Fabriken benutzt man ausschließlich das letztere.

Man stellt dieses Reinnaphtalin aus demselben Oele dar, welches zur Gewinnung des Phenols dient, und zwar nach Ausziehung der Phenole durch Natronlauge. Es ist dieses auch sehr rationell, da man ja eine der kostspieligen Reinigungsarbeiten auf diesem Wege schon zu einem anderen Zwecke vorweg nimmt. In der That, wenn man die vom carbolsauren Natron abgenommenen Oele (S. 322) aus einer Leichtblase (s. nächstes Capitel) destillirt, so kommt zwar noch etwas leichtes Oel hinüber, später aber fast ganz reines Naphtalin. Man merkt dies daran, daß beim Vermischen einer Probe des Destillates mit kaltem Wasser nicht mehr ein über dem Wasser stehendes Oel, sondern weiße im Wasser schwebend bleibende Krystallmassen erhalten werden. Man wechselt jetzt die Vorlage und destillirt nun mit allen den unten zu beschreibenden Vorsichtsmaßregeln, um eine Verstopfung durch das fest werdende Naphtalin zu verhüten. Der Inhalt der Vorlage ist ein rein weißer Krystallbrei, aus welchem man das Naphtalin nach der Erkaltung durch Pressen absondert, und zwar in einer *geheizten* Presse (s. o.).

Zuweilen unterläßt man diese erste Destillation und läßt das Naphtalin nur durch Erkalten aus dem Carbolöl auskrystallisiren, verliert aber dabei sehr viel davon in dem flüssig Bleibenden.

Gewöhnlich unterwirft man das gepreßte Naphtalin, welches sich trotz des Abpressens der Oele bald an der Luft zu röthen pflegt, einer chemischen Waschung. Diese braucht weniger energisch zu sein, wenn man das Naphtalin so bald als möglich nach seiner Erstarrung ausgepreßt hatte, ehe also die in den anhängenden Oelen enthaltenen, durch die Luft veränderlichen Körper Zeit gewonnen hatten, sich zu färben. Diese Färbung kann auf einer Rosolsäurebildung aus Resten von Phenol oder auf Oxydation von „Brandharzen“ beruhen — letzteres ein sehr unbestimmter Ausdruck für so gut wie unbekannte Körper. Wenn aber einmal die Oele fort sind, so wird eine längere Einwirkung der Luft und schon jetzt vor sich gehende Färbung des Naphtalins nicht nur nicht schaden, da ja ohnehin die chemische Waschung und Destillation nachkommt, sondern sogar nützen.

Die chemische Waschung muß, wenn das Material nicht schon vorher zur Gewinnung der Phenole so behandelt worden war, mit der Einwirkung von Natronlauge anfangen, die man hierbei beliebig stark nehmen kann. Man muß dazu verschlossene eiserne Gefäße anwenden, welche durch einen Dampfmantel oder eine Schlange über den Schmelzpunkt des Naphtalins (79°) erhitzt werden können und am besten mit einem mechanischen Rührwerk versehen sind. Bei sehr unreinem Naphtalin müßte man vielleicht diese Behandlung mehrmals wiederholen. Jedenfalls muß man das geschmolzene Naphtalin längere Zeit mit

der Lauge durchrühren, dieselbe, welche sich unter dem Naphtalin sammeln wird, ablassen, und dann mehrmals mit heißem Wasser auswaschen, welches aber über dem Naphtalin stehen wird.

Bei den besseren Sorten des Rohnaphtalins, vor allem also dem nach S. 352 destillirten, kann man die alkalische Behandlung ganz ersparen und gleich mit der Schwefelsäure anfangen, welche im concentrirten Zustande ja ohnehin ebenfalls die Reste von Phenolen als Sulfosäuren entfernen wird. Nach Vohl[1]) soll man Schwefelsäure von 45° B. anwenden. Nach meinen Erfahrungen wirkt diese viel zu wenig energisch; man muß vielmehr mindestens 60grädige Schwefelsäure anwenden. Noch besser wirkt 66grädige Schwefelsäure; doch löst diese bei der Temperatur der Einwirkung schon sehr merkliche Mengen von Naphtalin mit auf, was eine Minderausbeute, aber sehr gute Qualität von Naphtalin zu Wege bringt. In einigen Fabriken wäscht man erst mit verdünnter, darauf mit concentrirter Säure. Im Großen dürften 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure genügen.

Die Mischung mit Schwefelsäure findet in ausgebleieten hölzernen Kästen oder auch gußeisernen Cylindern mit Dampfheizung und Rührwerk statt. Das Sublimiren von Naphtalin kann dabei ziemlich lästig sein. Hierauf folgt mehrmaliges Auswaschen mit Wasser und zuletzt mit schwacher Natronlauge, zur Entfernung aller Säure, dann eine Destillation (s. u.).

Das Waschen des Naphtalins, sowohl mit Säure als mit Lauge, findet am besten in mit Dampfmantel versehenen Cylindern vermittelst einer horizontalen Rührwelle statt.

Ganz rein wird das Naphtalin dabei noch nicht, wie man daraus sieht, daß es sich stets nach kürzerer oder längerer Zeit an der Luft röthet; selbst dann nicht, wenn man es noch destillirt (s. u.). Aber man kann durch folgenden Kunstgriff den Zweck erreichen[2]). Von dem Gedanken ausgehend, daß die Röthung des Naphtalins von der Bildung von Rosolsäure oder ähnlichen Producten aus den kaum ganz zu entfernenden Spuren von Phenol oder jedenfalls von einer anderweitigen Oxydationswirkung herrühre, setzte ich bei der Behandlung mit Schwefelsäure (60- oder 66grädiger) einige Procent regenerirten Braunstein („Weldonschlamm") zu, und erhielt nach dem Destilliren ein Product, welches sich nach mehreren Jahren noch völlig weiß erhalten hat, während die besten damals erhältlichen Producte deutscher Fabriken daneben roth geworden sind. Andere Oxydationsmittel, selbst gewöhnlicher fein gepulverter Braunstein, leisten denselben Dienst, wie anderweitig angestellte Versuche gezeigt haben. Im Großen schmilzt man am besten das Naphtalin in einer Pfanne mit Dampfmantel, mischt es mittelst eines Rührwerks sehr gründlich mit etwa 5 Proc. fein gemahlenem Braunstein und setzt allmälig, oder in zwei Portionen, 5 bis 10 Proc. Schwefelsäure zu, worauf man noch 1/2 bis 1 Stunde rührt. Bei Naphtalin aus Carbolöl kann eine alkalische Waschung ganz wegfallen; sonst sollte diese vor der Behandlung mit Braunstein und Schwefelsäure geschehen.

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 102, 29.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1755.

Jedenfalls folgt auf die Behandlung mit Chemikalien eine Waschung mit, natürlich heißem, Wasser, was sehr gut in der Art geschehen kann, daß man das geschmolzene Naphtalin in ein darunter stehendes, mit fast kochendem Wasser gefülltes Gefäß unter beständigem Umrühren einlaufen läßt.

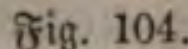


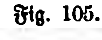
Fig. 104.

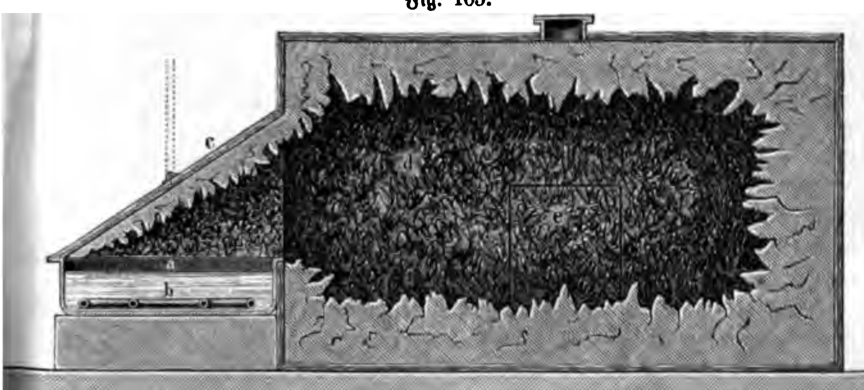
Das chemisch gereinigte Naphtalin wird nun entweder sublimirt oder destillirt. Die Sublimation erfolgt in kleinem Maßstabe in dem (nach Wurtz) in Fig. 104 dargestellten Apparate.

a ist ein Kessel zum Schmelzen des Naphtalins, geheizt durch das Feuer auf dem Roste *b*, den Fuchs *c* und die Züge *dd*. Auf den Kessel paßt eine an Ketten und einem kleinen Krahne *e* aufgehängte Tonne *f*, in deren oberem Deckel

sich ein kleines Loch zum Entweichen der Luft befindet. Das Naphtalin sublimirt in die Tonne hinein, setzt sich in Krusten an den Wänden derselben fest und wird nach Beendigung der Operation und nachdem die Tonne durch den Krahn seitwärts gerückt worden ist, herausgeschlagen. Man darf nicht so stark feuern, daß es etwa schon während der Operation in der Tonne schmilzt und wieder hinabläuft.

Für größeren Betrieb ist der Apparat Fig. 105 bestimmt. *a* ist eine flache eiserne Pfanne, etwa 3 m lang, 2 m breit und 1 m tief. Auf ihrem Boden liegt die Schlange *b* für gespannten Dampf. Bedeckt ist die Pfanne mit dem schief aufsteigenden hölzernen Dache *c*, dessen unterer Theil sich um Angeln in die punktirte Stellung zurückklappen läßt. Daran schließt sich eine hölzerne Kammer *d*, etwa 5 m lang, 3 m breit und 1,5 m hoch mit der Einfahrthür *e* und einer Klappe im Deckel als Sicherheitsventil. Die Hitze des indirecten Dampfes in der Schlange *b*


Fig. 105.



genügt zur Sublimation; man darf keinenfalls so hoch erhitzen, daß Destillation eintreten könnte. Das in *d* sich ansammelnde Naphtalin wird immer nach einigen Tagen herausgeschafft.

Man findet wohl die Angabe, daß man das Naphtalin vor der Sublimation mit Sand mengen solle; dies scheint aber ganz unnöthig zu sein.

Manche ziehen direct in die Masse eingeblasenen Dampf dem indirecten Dampf vor. In diesem Falle muß zwischen der Pfanne in der Sublimationskammer ein Zwischenraum zur Auffangung des sich condensirenden Wassers mit ein wenig Naphtalin angebracht sein.

Hirsch[1]) verfährt wie folgt: Die Sublimationskammer ist ein isolirter Ziegelbau mit Wänden von 30 cm Dicke, 5 m lang, 3 m breit und 3 m hoch, mit einem leichten Doppeldache, außen bedeckt mit Dachpappe und inwendig mit einer Gypsdecke (Eisenblech wäre vorzuziehen!). An einem Ende ist eine in einer Nuthe und Rahmen laufende Thür, deren Fugen während der Operation mit Lehm verschmiert werden. Am anderen Ende, außerhalb der Mauer, ist

[1]) Chem. Zeitg. 1884, S. 839.

eine gußeiserne Pfanne von der ganzen Breite der Kammer, mit Feuerung und um die Pfanne herum laufenden Feuercanälen. Zwei Deckel, wovon der eine kuppelförmig ist, hängen in geringer Höhe über der Pfanne und wirken einigermaßen dephlegmirend. Die Pfanne communicirt mit der Kammer durch eine Oeffnung in der Endmauer. Ein hölzerner, mit Eisenblech beschlagener Deckel, welcher an der Mauer gerade über der Oeffnung in Angeln hängt und bis zu der Außenkante der Pfanne reicht, gestattet sie zu füllen und zu entleeren. In dem Dache ist ein eisernes Luftrohr, welches 10 cm nach innen und 50 cm nach außen hervorragt; eine unter diesem aufgehängte Schale dient zur Aufnahme etwa condensirten Wassers. Die Operation wird folgendermaßen geführt. Das aus dem Kreosotöl auskrystallisirte Rohnaphtalin wird 2 bis 3 Tage abtropfen gelassen, mit 3 bis 4 Proc. gelöschtem Kalk gemischt und in die Pfanne gebracht. Nachdem die Sublimation einige Zeit fortgegangen ist, nimmt man von Zeit zu Zeit Proben aus der Pfanne, und wenn man aus dem Nicht-Krystallisiren derselben beim Erkalten sieht, daß das Naphtalin ausgetrieben ist, so entleert und füllt man die Pfanne von Neuem. Das einmal sublimirte Naphtalin wird in einem gußeisernen Kessel mit Abzugsrohr geschmolzen und hier gewaschen, zuerst mit 20 Proc. Natronlauge, dann mit 6 Proc. Schwefelsäure von 1,84, mit der man 15 bis 30 Minuten umrührt, zuletzt mit Wasser. Dann sublimirt man nochmals, bis 80 Proc. übergegangen sind (dieses Verfahren, welches augenscheinlich nur für kleineren Betrieb paßt, wo keine mechanischen Mischapparate ꝛc. vorhanden sind, leidet an dem Uebelstande, daß man zweimal sublimiren muß, und wird doch kaum ein bleibend weißes Naphtalin ergeben).

Man hat auch versucht, die Sublimation statt mit Dampf (indirectem) durch einen heißen Luftstrom, welcher durch einen Ventilator eingeblasen wurde, zu bewirken, hat dies aber als unvortheilhaft wieder aufgeben müssen. Bei Anwendung von gewöhnlicher Luft tritt leicht Entzündung ein, und vorgängige Entfernung des Sauerstoffs durch glühende Kohlen ist theuer; dabei ist auch die Condensation schwerer als bei Dampfheizung.

Viel vortheilhafter als die Sublimation ist die Destillation des Naphtalins, erstens weil sie weit größere Mengen zu bewältigen gestattet, zweitens weil man dabei viel besser fractioniren kann, was man jedenfalls thun sollte. Alle die Fabriken, welche wirklich gutes Naphtalin im Großen liefern, scheinen zu destilliren, nicht zu sublimiren. Die Destillirblasen sind flache, schmiedeeiserne Blasen von 1000 kg oder mehr Inhalt, geheizt durch ein directes Feuer mit Schutzgewölbe gegen die Stichflamme, versehen mit Mannloch, Sicherheitsventil und einem sehr hohen (bis 2 m) Helm, welchen man noch mit besonderen Einrichtungen zur Dephlegmirung versehen kann, der aber schon durch Luftkühlung allein in dieser Richtung wirkt.

Zur Condensation dient entweder eine einfache eiserne Schlange, ganz wie für Theer, wobei aber dafür gesorgt sein muß, daß nicht nur das Wasser im Kühlbottich stets auf 80° erhalten wird, sondern daß auch keine scharfen Biegungen, Kniee u. dgl., vorhanden sind, in welchen sich bei Beendigung einer Operation erstarrtes Naphtalin ansammeln könnte, was beim Beginn einer neuen Operation natürlich Spannung in der Blase, eventuell sogar eine Explosion hervorrufen kann.

Sollte sich einmal irgendwo ein Pflock von Naphtalin festgesetzt haben, ohne daß man gleich sehen kann, wo (in welchem Falle man ihn durch Aufgießen von siedendem Wasser u. dgl. leicht beseitigen würde), so wird man dies am Ausblasen des Sicherheitsventils merken. Dann wird man natürlich sofort das Feuer ausziehen und im schlimmsten Falle die Blase von oben durch Aufgießen von Wasser abkühlen.

Jede Gefahr einer Verstopfung wird vermieden, wenn man im luftverdünnten Raume destillirt, wozu man eine luftdichte Vorlage anwenden und die Luft aus dieser mittelst einer Pumpe absaugen muß; dieses Verfahren ist auch aus anderen Gründen entschieden zu empfehlen.

Statt eines eigentlichen Sicherheitsventils, welches sich leicht verstopfen könnte und am Ende nicht schnell genug functionirt, dient besser eine Einrichtung, wie die in Fig. 106 angedeutete. Auf der Blase sitzt ein 30 cm weiter Rohrstutzen *a* mit Flansch, bedeckt mit einer Gußeisenscheibe *b*. Ein Hanfkranz zwischen beiden und das Gewicht von *b* genügen zur Dichtung, ohne daß die Schraube des Bügels *c* angezogen würde. Letzterer sitzt im Gegentheile lose auf und hat nur den Zweck, daß bei etwa zu großer Spannung in der Blase der Deckel *b* nicht gewaltsam fortgeschleudert, sondern nur so weit gehoben wird, als es sein Spielraum im Bügel *c* erlaubt, und nun den Dämpfen Austritt gestattet.

Fig. 106.



Nach Watson Smith wäre es einfacher und besser, nur ein Loch im Deckel der Blase anzubringen, das mit einem Korkpfropf verschlossen ist, welcher, wenn Druck entsteht, herausgeblasen wird. Für große Blasen reicht dies keinesfalls aus; vgl. auch S. 187 u. 205.

Fig 107.



Um jede Verstopfungsgefahr zu vermeiden, arbeiten andere Fabriken ohne Kühlschlange, nur mit Luftkühlung oder etwas dem Entsprechenden. Fig. 107 zeigt den dazu dienenden Apparat. Die Dämpfe gelangen durch das Rohr *a*, in welchem das Dampfrohr *bb* liegt, in den Eisenblechcylinder *d*. Gegenüber dem schief eintretenden Rohre *a*, in dessen Verlängerung, liegt das Rohr *c*, durch welches das Dampfrohr *b* austritt. Hierdurch wird verhütet, daß sich *a* verstopfen kann; *c* dient zugleich als Reinigungsstutzen. Der Cylinder *d* steht zu zwei Dritteln in einem weiteren oben offenen Cylinder *e*; wenn nämlich die Luftkühlung nicht ausreicht, so berieselt man *d* von oben mit Wasser, welches sich in *e* ansammelt und fortläuft. Man hält aber absichtlich die Temperatur

in *d* so hoch, daß das Naphtalin darin geschmolzen bleibt und durch *e* ausläuft. Man fängt es in flachen, eisenblechenen Schalen auf, wo es zu Kuchen erstarrt, die ohne Weiteres zerbrochen und verpackt, nöthigenfalls aber noch einmal hydraulisch gepreßt werden.

Beim Destilliren des Naphtalins kommt fast immer zuerst etwas Wasser und kleine Mengen von leichten Oelen, stets aber auch von vornherein Naphtalin hinüber. Wenn das Thermometer im Dampfe auf 210° gestiegen ist, wechselt man die Vorlage und fängt das bis etwa 230°, allenfalls 235° Uebergehende, als reines Naphtalin auf. Dann hält man entweder mit der Destillation inne und giebt den Rückstand zum Schweröl, oder man destillirt weiter in eine andere Vorlage, um das jetzt kommende, unreine Naphtalin wieder zu reinigen. Uebrigens geht, abgesehen von der Verstopfungsgefahr, die Destillation sehr leicht und schnell von statten.

G. Linck (D. R.-P. Nr. 35 168) preßt Rohnaphtalin wiederholt hydraulisch, destillirt und behandelt das Destillat in einem gußeisernen Rührapparat, ähnlich den für die Nitrobenzolfabrikation gebräuchlichen, mit einer Lösung von Seife bei 85°. Der größte Theil der Masse löst sich auf; die Mischung wird in hölzerne Gefäße abgelassen, durch kaltes Wasser abgekühlt, in einer Centrifugalmaschine entwässert, gewaschen und destillirt. Das Naphtalin geht jetzt beinahe chemisch rein über, als eine wasserhelle Flüssigkeit, welche zu einer großflockigen, schneeweißen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Verunreinigungen des Rohnaphtalins bleiben in der Mutterlauge zurück.

Stenhouse und Grove[1]) erhitzen das anderweitig schon gereinigte Naphtalin mit einigen Procent Schwefelsäure auf 180°, destilliren die entstehende schwarze Masse in einem Dampfstrom und wiederholen dies, bis das Product sich bei 100° in einem Ueberschuß von Schwefelsäure ohne jede Färbung auflöst. Dieses, für wissenschaftliche Zwecke von ihnen angewendete Reinigungsverfahren würde sich im Großen kaum bezahlt machen; namentlich wäre die Sublimation des mit Säure gemischten Naphtalins eine unangenehme Operation.

Das destillirte Naphtalin wird stets aus dem Kühlapparat in flüssiger Form auslaufen gelassen, meist auf eine große Metallplatte oder in eine niedrige flache Pfanne, wo es erstarrt und dann in kleine Stückchen zerbrochen, oder zuweilen zu Pulver gemahlen wird. Zuweilen wendet man auch kleine Formen zum Gießen an. Das für das Albo-Carbon-Licht (s. u.) bestimmte wird in Stangen, ähnlich wie raffinirter (Stangen-) Schwefel gegossen. Dies geschieht vermittelst etwas conischer Formen aus Hartholz, oder auch durch eine den Kerzenformmaschinen ganz ähnliche Maschine. Eine specielle Maschine dafür ist von Neujean patentirt worden (D. R.-P. Nr. 36 708).

Wo große Mengen von Naphtalin raffinirt werden, können die von dem flüssigen Naphtalin in den Formen vor dem Erstarren aufsteigenden Dämpfe die Umgebung belästigen. Man vermeidet dies, wenn man die als Form dienende Pfanne mit einem hydraulischen Randverschluß versieht und sie mit einem darin

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 683.

eintauchenden Deckel, der an einem Krahn hängt, bis zum Erkalten bedeckt hält. Die Vorrichtung ähnelt den Reinigungskästen der Gasfabriken.

Untersuchung des Naphtalins.

Die Eigenschaften des reinen Naphtalins siehe S. 108. Im Handel wird heute das Naphtalin fast von chemischer Reinheit verlangt. Es soll ohne Rückstand flüchtig sein, genau bei 79° schmelzen und bei 217 bis 218° sieden.

Man überzeugt sich davon, ob sich das Naphtalin an der Luft und dem Lichte weiß halten wird oder nicht, wenn man Proben mit Schwefelsäure und Salpetersäure anstellt. Beim Auflösen in concentrirter heißer reiner Schwefelsäure soll das Naphtalin nur eine schwach violette oder ganz hellrosa Farbe erzeugen; solches, welches dabei absolut keine Färbung gegeben hätte, wenn man etwas größere Mengen anwendete, ist mir bis jetzt noch nicht vorgekommen. Selbst renommirte Naphtalinsorten geben manchmal noch eine ziemlich rothe Lösung, was ihre unzulängliche Reinheit beweist. Die Salpetersäureprobe wird ausgeführt, indem man auf den Boden eines Exsiccators reine, nicht rauchende Salpetersäure giebt und die Naphtalinproben auf Uhrgläsern darüber stellt; das Ganze wird bedeckt. Wenn sie wenigstens eine halbe Stunde, besser zwei Stunden farblos bleiben, sind sie gut. Weniger gute Sorten färben sich bald rosa. Nach einigen Stunden werden sie alle gelb, jedenfalls durch Bildung von Nitronaphtalin.

Phenole kann man im Naphtalin nachweisen, indem man es mit verdünnter Natronlauge kocht, abkühlt, filtrirt und zum Filtrat Bromwasser und Salzsäure setzt, was alle vorhandenen Phenole als Bromverbindungen niederschlagen wird.

Chinolinbasen entdeckt man durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure, Eingießen der Lösung in Wasser, Filtriren, Alkalischmachen des Filtrats und Destilliren, wobei die Chinolinbasen mit dem Wasser übergehen und sich durch ihren charakteristischen Geruch verrathen werden.

Häussermann (Priv.-Mitth.) hebt hervor, daß selbst ein mehr als hinreichendes Waschen mit Säure und Alkali das Naphtalin nicht von gewissen Kohlenwasserstoffen befreit, welche weder den Siedepunkt noch die anderen äußeren Eigenschaften des Naphtalins verändern, aber sich in der späteren Fabrikation von Naphtylamin, Naphtol u. s. w. bemerklich machen. Diese Verunreinigungen sind nur durch gewisse Lösungsmittel zu entfernen, und es scheint, als ob das jetzt meist ausgeübte Heißpressen des Naphtalins ebenfalls auf ihre Entfernung hinwirke.

Verwendung des Naphtalins.

Das Naphtalin, welches in allen Steinkohlentheeren vorkommt und gewöhnlich 5 bis 10 Proc., zuweilen vielleicht noch mehr von deren Gewicht ausmacht[1]),

---

[1]) Watson Smith fand den 1873 und 1874 von der städtischen Gasfabrik zu Manchester gelieferten Theer merkwürdig arm an Naphtalin, fast frei davon. In Cannelkohlentheeren fand er Naphtalin neben Paraffin. Die Angabe von Calvert, daß in Newcastler Theer 58 Proc. Naphtalin vorkomme (S. 133), ist einfach Unsinn.

war früher einer der wenigst gern gesehenen Bestandtheile des Theers. Es häufte sich schließlich immer in den zu gar nichts anderem als zur Holzimprägnation tauglichen Oelen an und wurde hier sehr lästig durch seine Krystallisation, so daß in manchen Fällen geradezu verlangt wurde, daß solche Oele gar kein festes Naphtalin enthalten sollten (vgl. S. 305 ff.). In solchen Fällen bleibt nichts anderes übrig, als es mit in das Pech hineinzuarbeiten.

Zuweilen wird auch Rohnaphtalin zur Heizung, z. B. von Theerblasen, benutzt. Zu diesem Zwecke wird es geschmolzen und mittelst eines Dampfstrahles in die Feuerung eingespritzt, genau wie Theer oder Theeröle (S. 149 ff.).

Neuerdings hat die früher sehr unbedeutende Verwendung des Naphtalins als Ausgangspunkt für die Darstellung von Farbstoffen einen großen Aufschwung genommen. Zu dem Martiusgelb (Binitronaphtol) und dem Naphtalinrosa (Magdalaroth) kam zuerst 1876 die Phtalsäure (für Eosine aller Art) und seit 1878 die große Reihe der Azofarbstoffe. In den meisten Fällen braucht man für diese Farben die Naphtole, $C_{10}H_7(OH)$, namentlich das β-Naphtol, und verlangt zu dessen Fabrikation ein möglichst reines, an der Luft nicht roth oder mißfarbig werdendes Naphtalin; die Darstellung eines solchen ist daher jetzt in den größeren Theerdestillationen eingeführt. In Deutschland wird jetzt mindestens 1 Tonne Naphtol täglich fabricirt.

Eine der wichtigsten Verwendungen des Naphtalins ist gegenwärtig die zum Carburiren von Leuchtgas. Dies ist früher schon oft vorgeschlagen worden, z. B. von Bowditch (E. P. Nr. 2937, 1862); aber der hauptsächliche Anstoß zu dieser Industrie ist durch die Erfindungen von Livesey und Kidd, die sich später mit H. Bale associirten, gegeben worden. Ihr Apparat, welcher unter dem Namen „Albo-Carbonlicht" geht, hat neuerdings viel Aufmerksamkeit erregt. Es eignet sich besonders für kleine Flammen und soll mehr als die Hälfte des sonst für dieselbe Leuchtkraft in den besten Argandbrennern consumirten Gases ersparen; es giebt also trotz der Ausgabe für Naphtalin eine große Ersparniß. Ein Nachtheil ist es, daß, wenn der Apparat zu heiß wird, zu viel Naphtalin verdampft und die Flamme rußig wird; bei weiterer Vernachlässigung würde das Naphtalin ins Sieden kommen und der Apparat bersten.

Bei von J. Pattinson angestellten Versuchen[1]) gaben 1000 Kubikfuß Gas mit 4,63 Pfund (= 2,10 kg) Naphtalin in der Albo-Carbonlampe ebenso viel Licht als 2700 Cubikfuß Gas mit einem gewöhnlichen guten Flachbrenner, oder 1780 Cubikfuß in guten Argandbrennern.

Elster[2]) fand, daß 1 cbm Berliner Gas, carburirt mit 53 g Naphtalin, ein 20-Kerzengas ergab, wobei der Gasverbrauch pro Flamme und Stunde 100 Liter und 5 g Naphtalin betrug. Straßenlampen verbrauchten 100 bis 117 Liter Gas und 5 g Naphtalin, und ergaben 16 bis 17 Kerzenstärke. Durchschnittlich ergab das Albo-Carbonlicht eine Ersparniß an Gas von 50 Proc., und an Gesammtkosten von 30 Proc. Die beste Wirkung erzielte man mit kleinen Brennern. Das specifische Gewicht des Gases stieg durch den Carburirungsproceß von 0,38 auf 0,60.

---

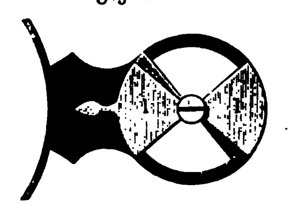
[1]) Trans. Newcastle Chem. Soc. 1882, V, 135. [2]) Schultz, Steinkohlentheer, 2. Aufl., I, 199.

Fig. 108 zeigt die gebräuchlichste Form des Albo-Carbonapparates. Die kupferne Kugel *a* sitzt mit dem durch Reibung dicht passenden Stabe *b* auf einer entsprechend ausgebohrten Hülse *c*. Sie ist oben durch eine aufgeschraubte Kappe *d* verschlossen, welche zum Einfüllen des Naphtalins dient. Das Gas strömt durch *c*, *b* und *e* ein und durch *f*, *g*, *h* in den Brenner *i*. Ueber letzterem befindet sich die kupferne Scheibe *k*, welche in Fig. 109 von oben gesehen abgebildet ist. Man sieht hier, wie durch Verstellen des um einen Stift in der Mitte drehbaren Schiebers *l l* die mit entsprechenden Ausschnitten versehene Scheibe *k* entweder geschlossen oder geöffnet werden kann. Das aus *i* brennende Gas erhitzt die Scheibe *k*, welche ihre Hitze an die Kugel *a* überträgt, und das darin befindliche Naphtalin etwas über seinen Schmelzpunkt (auf 80 bis 90°) erhitzt. In Folge davon beladet sich das durchströmende Gas mit Naphtalindämpfen, welche seine Leuchtkraft ungemein erhöhen. Sollte zu viel Naphtalin mitkommen und die Flamme dadurch rußend werden, so stellt man den Schieber *l l* wie in Fig. 109, wodurch die Erwärmung der Kugel *a* erheblich vermindert wird.

Fig. 108.



Fig. 109.



Trotz der anscheinend mit Recht gerühmten Vorzüge dieses Verfahrens ist doch die Verbreitung der Albo-Carbonbeleuchtung zwar nicht unbedeutend (im Jahre 1885 wurden in einer mir bekannten englischen Fabrik 400 Tonnen Naphtalinstangen für diesen Zweck gemacht), aber doch lange nicht so allgemein, als man erwarten sollte, und in einigen Fällen ist es nach der Einführung später wieder abgeschafft worden. Dies scheint meist davon herzukommen, daß das Anzünden des Gases mühsam ist. Anfangs, ehe das Naphtalin heiß geworden ist, brennt das Licht

sehr klein, und es braucht etwas Geduld. Wenn man andererseits den Apparat nur einen Augenblick zu heiß werden läßt, so ist das ganze Zimmer auf längere Zeit mit dem äußerst stechenden Geruch des Naphtalindampfes erfüllt. Natürlich kann man dies durch aufmerksame Bedienung vermeiden; aber an dieser fehlt es nur zu oft, wie leicht verständlich.

Das Princip der Carburirung mit Naphtalin ist augenscheinlich ganz besonders geeignet zur Carburirung von sehr armem Gase, wie es durch Ausziehen des Benzols mittelst eines der S. 28 ff. beschriebenen Verfahren erhalten wird. Davis[1]) erwähnt, daß solches Gas, aus dem pro 10000 Cubikfuß 18 Liter Benzol extrahirt worden waren und welches nur 9 Kerzenstärke hatte, durch das Albo-Carbonlicht mit Leichtigkeit auf 20 Kerzen gebracht werden konnte, wobei der Verbrauch von Gas zur Beleuchtung eines 3 × 3 m messenden Zimmers von 23 auf etwa $3^1/_2$ Cubikfuß Gas sank. Auch um aus Koksofen-Rückstandsgasen (S. 32 und 52) ein besseres Leuchtgas zu machen, würde dieses Verfahren geeignet sein.

Philipp's Carboxygengas[2]) beruht auf der Verbrennung von in Petroleum gelöstem Naphtalin im Sauerstoffstrom. Eine Lampe dafür ist von Carl beschrieben worden[3]); doch dürfte diese Beleuchtungsart zu umständlich und kostspielig sein.

J. W. Sutton (E. P. Nr. 4747, 1883), G. W. Little (E. P. Nr. 17108, 1885) und H. J. Siebel jun. (E. P. Nr. 2752, 1887) haben ähnliche Apparate construirt.

Sudheim und Koppen (D. R.-P. Nr. 6051 und 7784) verwenden Naphtalin zur Fabrikation phosphorfreier Zündhölzer.

„Pantopollit“ ist ein Dynamit, welches einige Procent Naphtalin enthält. Man glaubte dadurch das Entstehen von salpetrigen Dämpfen bei der Explosion vermeiden zu können; aber praktische Versuche haben gezeigt, daß der hierbei verbleibende Geruch noch viel schlimmer als bei gewöhnlichem Guhrdynamit war[4]).

L. Stein (D. R.-P. Nr. 23947) macht poröses Steinzeug, indem er dem Thon in Wasser suspendirtes oder in Lösungsmitteln aufgelöstes Naphtalin incorporirt, trocknet, das Naphtalin verflüchtigt, wobei es wieder aufgefangen wird, und den Thon in gewöhnlicher Art brennt. Die gebrannten Artikel zeigen eine gleichmäßige Porosität, und da das Naphtalin keine Asche hinterläßt, so sind die Poren nicht zum Theil mit einer schmelzbaren, Temperaturwechsel weniger leicht ertragenden, Masse ausgefüllt.

M. E. Coutin[5]) will eine besondere reinigende Seife durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. gewöhnlicher Seife mit 3 Thln. Naphtalin darstellen. Ob diese Seife wirklich mehr Reinigungskraft als gewöhnliche Seife besitzt, ist zweifelhaft; nicht aber, daß die, welche sie brauchen, einen sehr unangenehmen Dunstkreis um sich herum verbreiten werden!

Das Naphtalin wird zuweilen zur Vertreibung von Ungeziefer, z. B. von Motten, und beim Ausstopfen von Thierhäuten gebraucht. Pelouze[6])

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 5. [2]) Wagner's Jahresber. 1870, S. 728. [3]) Ebendas. 1872, S. 856. [4]) Ebendas. 1876, S. 495. [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 353. [6]) Bull. Soc. Chim. 1866, p. 351; 1868, p. 258.

empfahl es im Allgemeinen für Desinfectionszwecke; Fürbringer[1]) besonders für Krankenzimmer und Abtritte, statt Carbolpulver. Eine specielle Untersuchung der desinficirenden Kraft des Naphtalins ist von Ernst Fischer[2]) angestellt worden. Es verhindert die Entwickelung von Schimmel und tödtet in kurzer Zeit Pilze, wie Penicillium, Mucor, Phycomyces, Oidium lactis, den Hefenpilz, die verschiedenen Spaltpilze ꝛc. Niedere Thiere werden vertrieben oder getödtet; Naptalin dient daher als Mittel gegen Motten, Phylloxera, die Käfer- und Schmetterlingssammlungen zerstörenden Insecten und anderes Ungeziefer. Auch ist es sehr gut in der Wundbehandlung zu verwenden und dient hier ebenso gut oder besser als Carbolsäure oder Jodoform, ohne wie diese giftig zu sein. Daher scheint es zu einer bedeutenden Rolle im Haushalt und der Medicin berufen.

Man macht leicht die Bemerkung, daß Pelze und Wollsachen, welche im Sommer durch Naphtalinpapier gegen Motten geschützt worden waren, den durchdringenden Geruch des Naphtalins beibehielten und erst nach längerer (mehrtägiger) Lüftung wieder getragen werden konnten.

Zehntes Capitel.

Das Leichtöl. Der Vorlauf.

Wir verstehen unter Leichtöl diejenige Fraction der ersten Destillation des Theeres, welche zwischen dem Vorlauf (der Essenz) und dem Carbolöl in der Mitte steht, wie dies auf S. 201 und 203 erläutert worden ist. Wir haben dort auch gesehen, daß manche Fabriken (namentlich continentale) diese Fraction gar nicht absondern, sondern alles zusammen auffangen, was vor dem „Mittelöle“ kommt, also etwa bis 170°. Im letzteren Falle muß diese ganze erste Fraction so behandelt werden, wie es jetzt für das eigentliche „Leichtöl“ beschrieben werden soll.

Dieses Leichtöl enthält immer noch ein wenig Benzol, ziemlich viel Toluol und sehr erheblich von den höheren Homologen; daneben aber noch mehr Phenole, Naphtalin und einen Antheil von unbekannten indifferenten flüssigen Oelen, wie sie im Schweröl vorherrschen.

Das eigentliche Leichtöl, wenn man damit so weit geht, bis das Destillat anfängt im Wasser unterzusinken, hat nach des Verfassers früheren Erfahrungen folgende Eigenschaften. Sein specifisches Gewicht ist etwa 0,975. Es fängt an

---

[1]) Berliner klinische Wochenschrift 1882, Nr. 10.

[2]) Schultz, Steinkohlentheer, 2. Aufl., I, S. 199.

bei 95° zu sieden (wenn das Thermometer in die Flüssigkeit selbst eintaucht); es geht aber sehr wenig über, ehe das Thermometer auf 120° steht, und von da bis 171° gehen etwa 30 Proc. über. Was darüber kommt, gehört zum Carbolöl. Um aber ein richtiges Urtheil über die Qualität eines Leichtöles zu gewinnen, muß man das Destillat bis 171° noch einmal rectificiren. Es ergab z. B. ein (nicht besonders gutes) Leichtöl bei der ersten Destillation:

Siedepunkt	110°	120°	130°	149°	160°	171°
96°	1	3	$4^1/_2$	9	16	$26^1/_2$ Proc.

und beim Rectificiren der $26^1/_2$ Proc.:

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°
90°	1	2	5	9	13	16 Proc.

Leichtöl des Handels ist natürlich um so werthvoller, je mehr leicht flüchtige Bestandtheile es enthält, vorausgesetzt, daß es unverfälschtes Steinkohlentheeröl ist. Selbsterzeugtes Leichtöl sollte zwar eine gute Ausbeute bis 171° ergeben, aber nur wenig unter 120° abgeben. Das erstere wird beweisen, daß die Vorlage nicht zu spät für Schweröl umgestellt worden ist, das letztere, daß kein Vorlauf mit in das Leichtöl übergegangen ist.

Ein gewisser Theil des Leichtöls wird ohne weitere Reinigung verwendet, z. B. zur Beleuchtung bei Erdarbeiten, wo es auf den Rauch nicht ankommt; zur Verdünnung von Schweröl oder zur Verflüssigung von Pech für „präparirten Theer", namentlich auch zur Herstellung recht guter Eisen- und Holzfirnisse (S. 244). Nach Thenius[1]) kann man daraus sehr gutes „Firnißöl" machen, indem man es mehrmals hinter einander mit chromsaurem Kali, Braunstein und Schwefelsäure, dann mit Wasser und zuletzt mit Natronlauge behandelt; hierauf wird es destillirt. Man gewinnt ein wasserhelles Firnißöl von 0,880 specif. Gew., das sich an der Luft nicht mehr gelb färbt, und Harze, wie Sandarac, Mastix, Copal, sehr gut löst. Man soll damit ausgezeichnete Firnisse für Photographen und Buchdrucker, feines Wagenfett, Maschinenöl ꝛc. darstellen können. (Specielle Vorschriften a. a. O.)

Die größte Menge alles Leichtöles wird durch Rectification weiter verarbeitet und zwar zunächst über freiem Feuer; nur kleine Fabriken wenden wohl schon auf dieses Product Dampf an. Zugleich mit diesem Leichtöl, entweder direct mit ihm gemischt oder doch ganz in derselben Weise, wird das bei der Behandlung des Carbolöls mit Natronlauge sich abscheidende Oel (S. 322) verarbeitet.

Der Zweck dieser ersten Rectification kann noch nicht gut die Darstellung von reinen Handelsproducten sein; hierfür ist das Leichtöl noch zu complicirt zusammengesetzt. Aus ähnlichen Gründen lohnt auch seine Behandlung mit Chemikalien gewöhnlich noch nicht, man müßte es denn absichtlich so weit aufgefangen haben, daß es schon sehr viel Carbolsäure enthält. Man wird also meist nur darum rectificiren, um auf der einen Seite die leichtest flüchtigen Oele zu gewinnen, welche gewissermaßen die Nachzügler des Vorlaufs sind und mit

[1]) Verwerthung des Steinkohlentheers, S. 62.

diesem zusammen weiter behandelt werden, und um auf der anderen Seite diejenigen schwersten Oele abzuscheiden, welche keine Ausbeute an Benzolhomologen mehr versprechen und mithin zum Schweröle oder besser zum Carbolöl gehen können. In der Mitte zwischen diesen beiden Producten wird nothwendiger Weise eine Fraction bleiben, welche noch etwas von den Charakteren beider zeigt, und welche man als secundäres Leichtöl bezeichnen könnte; diese wird eben stets wieder von Neuem in die Blase zurückgegeben und mit frischem Leichtöl zusammen rectificirt, so daß schließlich eine völlige Spaltung in jene beiden oben beschriebenen Producte geschieht, obwohl bei jeder einzelnen Operation drei Producte erhalten werden, welche wir als Leichtöl-Naphta, secundäres Leichtöl und Rückstand bezeichnen wollen.

Es ist mithin fast allgemein üblich, bei der Rectification des Leichtöles zwei Fractionen zu machen, und das dritte Product als Rückstand direct aus der Blase abzulassen. Es kann sich nur fragen, wo die Grenzen dieser Fractionen liegen. Selbstredend muß, wenn der Rückstand zum Schweröl gehen soll, die Destillation so lange fortgesetzt werden, bis keine irgend merkliche Menge von Benzolhomologen mehr im Rückstande ist, und wird hiermit die Grenze der zweiten Fraction gegeben; wo der Rückstand zum Carbolöl geht, kommt es nicht einmal darauf an, da ja bei dessen Behandlung mit Natronlauge die mit übergegangenen Kohlenwasserstoffe doch noch abgeschieden werden. Im ersteren Falle geht man in der Regel so weit, bis das Destillat entschieden in Wasser unterzusinken anfängt; im zweiten Falle arbeitet man meist mit dem Thermometer (s. u.).

Mehr fraglich kann es sein, wo man die Grenze zwischen der ersten und zweiten Fraction stecken soll. Es kommt auch so sehr viel nicht darauf an, da ja die zweite Fraction immer wieder in die Blase zurückgeht. In der von mir früher geleiteten (englischen) Fabrik wurde als Unterscheidungsmittel das Aräometer angewendet, und wurde die Vorlage gewechselt, sobald dasselbe auf 10° under proof der englischen Spirituswage (= 0,932 specif. Gew.) gestiegen war, wobei ungefähr ein Viertel des Leichtöles übergegangen war; dann destillirte man weiter, bis das Destillat in Wasser untersank, was wieder einem Viertel bis zur Hälfte des Leichtöles entsprach. Die erste Fraction (die Leichtöl-Naphta, in englischen Fabriken auch zuweilen als „twice run naphta" bezeichnet) zeigte, wenn man das Leichtöl direct von der ersten Theerdestillation anwendete, folgende Resultate bei der Prüfung im Laboratorium:

Destillirend in Procenten bei

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
1) 92°	—	1/4	2 1/2	9	20	33	50	64	78
1a) 84	2 1/2	5	12	24 1/2	33	39	—	—	—
2) 107	—	—	1	5	17	29	47	64	79
3) 104	—	—	1/2	3	10	21	44	63 1/2	78
3a) 98	—	4	—	—	—	—	—	—	—
4) 101	—	—	4	19	38	52	68	79	90
5) 107	—	—	1	5	17	29	47	64	79

1a) ist das Resultat der Rectification der ersten 50 Proc. von 1); 3a) der ersten 44 Proc. von 3). Hiernach existiren zwar große Verschiedenheiten in den Mittelstufen; als Endresultat bleiben aber stets etwa 80 Proc. bis 171° übergehend. Auch sieht man aus den Proben 1a) und 3a), daß man aus dem Leichtöl keinesfalls mehr erhebliche Mengen von Benzol, dagegen Toluol, Xylole ꝛc. gewinnen kann.

Etwas höhere Siedepunkte zeigen natürlich die vom carbolsauren Natron abgenommenen Oele, wie aus folgendem Beispiele erhellt, wo 1) die Destillation des Oeles selbst, 2) die Rectification der ersten 41 Proc. desselben bedeutet:

Siedepunkt	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
1) 118°	—	—	—	—	6½	21	41	58	72
2)	—	—	5	15	25	32½	—	—	—

Davis[1]) giebt folgende Resultate für „twice run naphta“:

Specif. Gew.	Destillirt bei					
	100°	110°	120°	140°	170°	200°
a) 0,878 . .	0	17	41	72	94	99
b) 0,888 . .	3	23	46	71	88	95
c) 0,901 . .	2	20	40	62	80	91
d) 0,904 . .	0	9	29	57	81	95

In Muspratt-Stohmann's Chemie (3. Aufl. 6, 1175) finden sich folgende Angaben über die Destillationsresultate aus süddeutschen (1) und norddeutschen (2, 3) Fabriken (umgerechnet in derselben Weise, wie die obigen Angaben).

Uebergehend in Procent bis:

	100°	130°	140°	180°	200°
1)	10,6	25,0	—	38,9	57,2
2)	15,4	—	22,5	44,0	—
3)	20,3	—	27,12	50,0	—

Bei dieser Angabe ist übrigens jedenfalls nicht Leichtöl in dem oben angewendeten Sinne, sondern Vorlauf und Leichtöl zusammen gemeint.

Schon aus diesen Laboratoriumsproben sieht man, daß die Destillation des Leichtöles besser mit Hülfe des Thermometers stattfindet. Es dürfte sich dann empfehlen, die erste Fraction bis 170° aufzufangen und zum Vorlauf zu geben, dann bis 205 oder 210° zu gehen und das Product wieder später umzuarbeiten und den Rückstand zum Carbolöl zu geben. Nach Wurtz's Dictionnaire de Chimie (I, 1633) behandelt man die zwischen 150 und 200° übergehende Hauptfraction des Theeres (welche ungefähr unserem Leichtöl entspricht) in folgender Weise:

Erste Rectification.

a) Fraction bis 120°, kommt zur entsprechenden Fraction des Vorlaufs (des bis 150° erhaltenen Hauptdestillats).

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 646.

b) Fraction von 120 bis 190°, kommt zur chemischen Reinigung mit Säure und Lauge, dann zur zweiten Rectification.
c) Rückstand (über 190°), geht zum Schweröl.

Zweite Rectification
(der chemisch gereinigten Fraction b).

a) Product bis 120° enthält Benzol und Toluol, kommt zu den entsprechenden Producten aus Vorlauf.
b) Product von 120 bis 127° giebt Benzin Nr. 1 zur Fleckenreinigung.
c) „ „ 127 „ 140° „ „ „ 2.
d) „ „ 140 „ 150° „ „ „ 3.
e) Rückstand, kommt zum Schweröl.

Von dem zwischen 170° und 210° übergehenden Producte, das wir als secundäres Leichtöl bezeichnet haben, wurde mir in einer englischen Fabrik gesagt, daß man es in rohem Zustande zur Reinigung des Anthracens (S. 265 ff.) benutze, oder aber es mit Dampf rectificire (jedenfalls nach chemischer Reinigung) und es dann als „solvent naphta“ gleichfalls für Anthracenreinigung oder zum Auflösen von Kautschuk anwende.

Die Rectification des Leichtöles geschieht aus schmiedeeisernen Blasen, deren genauere Beschreibung hier unterlassen werden kann, weil sie in der Regel genau wie eigentliche Theerblasen gebaut und eingemauert sind. Ihre Böden werden jedoch nie so stark nach innen gebogen, wie dies auf S. 189 gezeigt ist, weil beim Destilliren von Leichtöl viel weniger als bei Theer in der Blase zurückbleibt. Nur in den größten Fabriken wird es freilich lohnen, sie ebenso groß wie Theerblasen zu machen; schon in mittelgroßen wird man verjüngte Copien derselben nehmen, da ja nur wenige Procente des Theeres hier zu behandeln sind. So reicht z. B. eine Leichtölblase von 1,8 m Höhe und 1,5 m Durchmesser für vier Theerblasen von der doppelten Weite und Höhe hin. Es ist nicht räthlich, erheblich kleinere Dimensionen als die eben angegebenen zu wählen, selbst in kleineren Fabriken, sondern lieber die Blase seltener gehen zu lassen oder sie zugleich zur ersten Rectification des Rohbenzols zu verwenden. Man kann nämlich eine Blase von obiger Größe, welche eine Füllung von etwa 3500 Liter fassen wird, leicht in einem Arbeitstage (7 bis 9 Stunden) abtreiben und über Nacht stehen lassen, um dem Rückstande vor dem Auslaufen Zeit zur Abkühlung zu geben. Der Dom der Blase ist mit Mauerwerk oder sonst schlecht leitender Bekleidung bedeckt. Der Helm ist von Gußeisen und setzt sich in ein 50 mm weites Eisen- oder Bleirohr fort, welches in eine bleierne Kühlschlange übergeht, deren Weite anfangs 37 mm ist und bis auf 25 mm abnehmen darf. Ein Kühlbottich von 1,8 m Höhe und 1,2 m Weite genügt für eine Blase von obiger Größe. Man stellt ihn am besten so auf, daß er durch eine Mauer von der Blase getrennt ist, und selbstredend gilt dies auch von den beiden Vorlagen für Naphta und zweitem Leichtöl; auch das Ablaßrohr für den Rückstand geht am besten durch diese Mauer hindurch, so daß

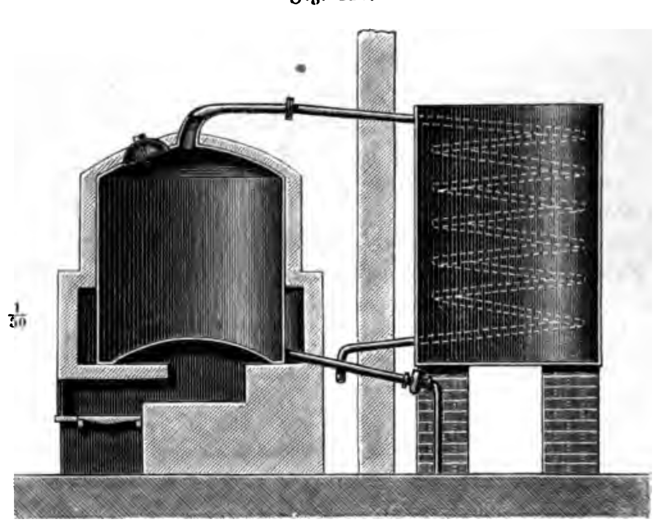
alle diese Theile von der Blasenfeuerung vollkommen isolirt und dabei mit einem Blicke zu übersehen sind. Fig. 110 zeigt diese Anordnung.

Das Ablaßrohr für den Rückstand wird am besten mit einem Schraubengewinde versehen, um denselben durch ein Eisenrohr unmittelbar und dicht abgeschlossen in den Schweröl- oder Carbolölbehälter ablaufen lassen zu können. Trotz übernächtiger Abkühlung bleiben nämlich diese Rückstände noch immer sehr heiß und stoßen äußerst beißende und belästigende Dämpfe aus.

Die übrigen Ausrüstungsstücke, Mannloch, Füllrohr, Luftauslaßrohr, Thermometer, verstehen sich von selbst; sehr anzurathen ist auch ein Sicherheitsventil von einfacher Construction (S. 187, 357).

Beim Betriebe der Leichtölblase kann man anfangs auch stark feuern, muß aber sofort mit Eintritt der Destillation die Hitze mäßigen und darf diese erst

Fig. 110.



später wieder steigern. Es geht nämlich auch hier noch etwas Wasser mit über, welches aber bald wieder aufhört. So lange noch Naphta übergeht, also etwa bis 150° oder 170°, muß man im Kühlbottich kaltes Wasser zufließen lassen. Von jetzt ab aber muß man Kühlwasser und Destillat warm werden lassen, weil Naphtalin in großer Menge mitkommt und das Kühlrohr verstopfen könnte, wenn es schon in demselben auskrystallisirt. Um wie viel nöthiger dies ist, wenn man das vom carbolsauren Natron abgehobene Oel destillirt, ist schon S. 352 bemerkt worden. Besonders ist auch darauf zu achten, daß der Abfluß des Kühlrohres in die Vorlagen so angelegt werde, daß das Destillat völlig auslaufen kann; sonst krystallisirt beim Aufhören der Operation darin ein Pflock von Naphtalin, was beim Wiederbeginn einer neuen Operation von den Arbeitern übersehen werden könnte und zu höchst bedenklicher Spannung in der Blase führen würde, namentlich wenn kein Sicherheitsventil da ist.

Es kommt auch vor, wenn man die Blase vor dem Ablassen des Rückstandes zu sehr abkühlen läßt, daß der letztere durch Naphtalinausscheidung ganz erstarrt und nicht auslaufen will; man muß dann die Blase noch einmal anwärmen.

Statt der beschriebenen einfachen Leichtölblasen wenden manche Fabriken indirecte Heizung durch Dampf an, welche aber keinen erheblichen Vortheil gewährt. Dagegen ist es schon in diesem Stadium nützlich, statt eines einfachen Helmes einen Kronenaufsatz zur Dephlegmation anzuwenden, um eine schärfere Trennung der Producte zu erreichen, wie wir es im nächsten Capitel näher sehen werden. Speciell anzurathen ist dies dann, wenn man Vorlauf und Leichtöl gemeinschaftlich rectificirt.

Der Vorlauf.

Wir bezeichnen mit diesem Namen das leichteste, direct gewonnene Destillat vom Theer, wie es S. 200 näher angegeben worden ist, und werden jetzt seine weitere Verarbeitung beschreiben. Wo man nicht „Vorlauf" und „Leichtöl" trennt, wie dies in unserer Beschreibung der ersten Destillation des Theers angenommen ist, sondern das Leichtöl in einer einzigen Fraction auffängt, wird man doch dasselbe fast immer zuerst über freiem Feuer rectificiren, und wird dann eine „Leichtölnaphta" gewinnen, welche mit unserem „Vorlauf" im Wesentlichen übereinkommt und ganz wie dieser behandelt wird.

Mit unserem Vorlauf stimmt die „rohe Naphta", „Essenz", essence legère, first runnings, crude naphta, first light oils ꝛc. überein.

Der Vorlauf enthält selbstredend die leichtest flüchtigen Bestandtheile des Theeres, wie sie sich aus dem zweiten Capitel ergeben, aber daneben, in Folge der Eigenthümlichkeit jeder fractionirten Destillation, stets noch bedeutend schwerer flüchtige. Wir finden daher in ihm nicht nur Benzol mit allen seinen Homologen, sondern auch merkliche Mengen von Thiophenen, Phenolen, Naphtalin, Anilin und anderen flüchtigen Basen, „Brandharzen" ꝛc. Von den leichter flüchtigen Körpern, welche wir als Verunreinigungen ansehen und möglichst entfernen müssen, seien hier erwähnt: Methanhomologe, Thiophene, Olefine, Schwefelkohlenstoff, Mercaptane, Nitrile [1]).

(Das öfter erwähnte „Eupion" und Mansfield's Alliol wird man wohl unter diesen Körpern suchen müssen.)

Da an eine Unterscheidung und Trennung aller dieser Körper für gewöhnlich gar nicht zu denken ist, am allerwenigsten für technische Zwecke, so begnügt man sich gewöhnlich für die Werthermittelung des Vorlaufes ganz derselben

---

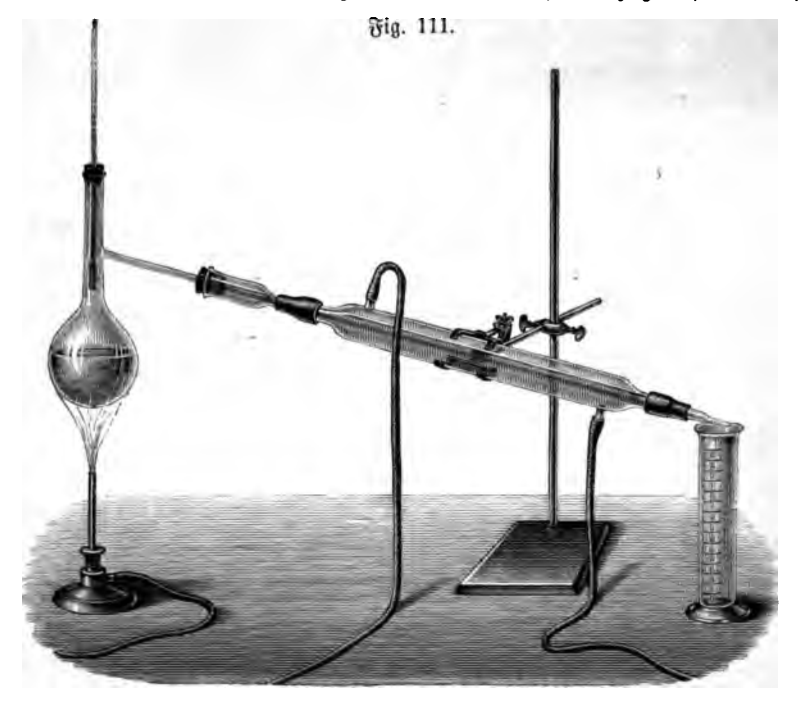
[1]) K. E. Schulze (Berichte 1887, S. 411) hat im „Benzolvorlauf" (worunter jedenfalls nicht unser „Vorlauf", sondern derjenige von der späteren Dampfrectification verstanden ist) auch Aceton und Aethylmethylketon gefunden, nimmt jedoch an, daß diese Körper erst durch die von ihm vorher vorgenommene Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure aus Methyl- resp. Aethylacetylen entstanden seien. Alkohole waren nicht nachzuweisen.

fractionirten Destillation in kleinem Maßstabe, wie sie oben (S. 365) für das Leichtöl beschrieben worden ist, mit Rectification des flüchtigeren Theiles. Folgende Tabelle zeigt einige solche „Analysen“ von Vorlauf aus verschiedenen englischen Fabriken. Es gingen über Volumprocent bei:

Nr.	Siedepunkt	88°	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°	Specif. Gew.
1	79°	1	2½	4½	12½	22½	31	37	45	52	62	0,906
2	84°	1	—	15	30	43	51	57	63	69	77	—
3	93°	—	—	2	—	27	43	54	63	73	83	0,905
3 a	—	—	3	15	—	—	—	—	—	—	—	—
4	91°	—	3	10	26	38	49	55	63	71	78	0,908
5	89°	—	½	5	34	45	55	61	68	73	78½	0,911
5 a	—	—	9	27½	40	47½	—	—	—	—	—	—

Bei allen diesen Proben tauchte das Thermometergefäß zu Anfang der Destillation eben noch in die Flüssigkeit ein; der „Siedepunkt“ zeigt also natürlich

Fig. 111.



eine viel höhere Temperatur an, als die, bei welcher die Dämpfe wirklich übergingen, und ebenso sind auch die späteren Temperaturen sämmtlich etwas zu hoch.

3a ist das Resultat der Rectification der ersten 43 Proc. von 3; 5a das der ersten 61 Proc. von 5.

Obige Tabelle zeigt, daß die Zusammensetzung des Vorlaufs namentlich bei den niedrigeren Siedepunkten eine sehr wechselnde sein kann, ohne daß dies durch das specifische Gewicht irgendwie angezeigt würde. Letzteres ist daher absolut werthlos für die Bestimmung des Handelswerthes einer Rohnaphta; selbst eine einfache Destillation der letzteren genügt noch nicht und man sollte jedenfalls wenigstens das bis 130° Uebergegangene rectificiren. Selbst dann bekommt man noch immer ganz abweichende Resultate, wenn man, wie in England gebräuchlich, das Thermometer in die Flüssigkeit reichen läßt, je nach der Größe der Retorte, der Menge der Flüssigkeit u. s. w. Das einzig Zuverlässige ist es, wenn man das Thermometergefäß bis zur Höhe des Abzugsrohres reichen läßt und am besten in einem eigentlichen Fractionirkolben arbeitet, an welchen man einen Liebig'schen Kühler ansetzt (Fig. 111). Noch besser wendet man einen Dephlegmirungsaufsatz an, wie Linnemann's Dreikugelapparat (vgl. nächstes Capitel). Es hat sich als das sicherste erwiesen, das Thermometergefäß genau wie hier gezeichnet einzustellen, nämlich so, daß sein oberes Ende in einer Linie mit der Unterseite des Dampfrohres steht.

Genauere Methoden zur Werthbestimmung von roher Naphta werden am Ende des 11. Capitels beschrieben werden.

Hohenhausen[1]) giebt folgende Resultate:

A. Englische Naphta.

°C.		Wigan Proc.	Yorkshire Proc.	Schottland Proc.
105	. . . .	—	4	—
110	. . . .	4	16	17
120	. . . .	19	34	38
130	. . . .	33	47	49
140	. . . .	45	—	58
150	. . . .	55	—	69

B. Französische Naphta.

°C.		D'Anzin Proc.	Blanzy Proc.	Comp. Paris. de Gaz Proc.
100	. . . .	5	14	10
120	. . . .	24	37	23
130	. . . .	39	49	55
140	. . . .	50	59	75
150	. . . .	60	69	90
160	. . . .	67	77	98
170	. . . .	75	85	—

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 73.

natürlich nicht so vollkommen durchführen, als bei mechanischen Apparaten, wo der Rührer durch eine Stopfbüchse eintritt und im Uebrigen nur Einlaßröhren für Theeröl, Säure, Wasser und Lauge vorhanden zu sein brauchen.

Der Ablaßhahn muß jederzeit so eingerichtet sein, daß man die sich am Boden ansammelnde Reinigungssäure, sowie das Wasser ꝛc. bis auf den letzten Tropfen abziehen kann. Man giebt daher am besten dem Boden Fall nach einer Seite hin, oder macht ihn conisch, und bringt an der tiefsten Stelle den Hahn so an, daß kein Theil desselben über den Boden hinausragt, daß also durchaus keine Mischung von Flüssigkeiten beim Ablassen stattfinden kann, wenn man mit genügender Vorsicht verfährt; vgl. auch S. 322.

Das Mischen der Naphta mit den Reinigungsmitteln kann in kleineren Etablissements genügend durch Handarbeit geschehen, um so mehr, als ja nur wenige Procente des Theers dieser Operation unterliegen. Man wendet dann eine hölzerne Rührkrücke an, deren etwa 45 cm langes und 15 cm breites Querholz von sechs oder acht 25 cm weiten Löchern durchbohrt ist; mit diesem schöpft der Arbeiter beständig die Säure ꝛc. von unten nach oben, was eine viel bessere Mischung hervorbringt, als bloßes Umrühren. Man muß dies jedoch mindestens eine halbe, besser eine ganze Stunde fortsetzen. Hierbei kommt es nicht viel darauf an, ob der Mischbottich rund oder viereckig ist, während ersteres für die mechanischen Rührmaschinen vorzuziehen ist. Der Bottich darf von dem zu reinigenden Oele nur zu drei Vierteln gefüllt sein.

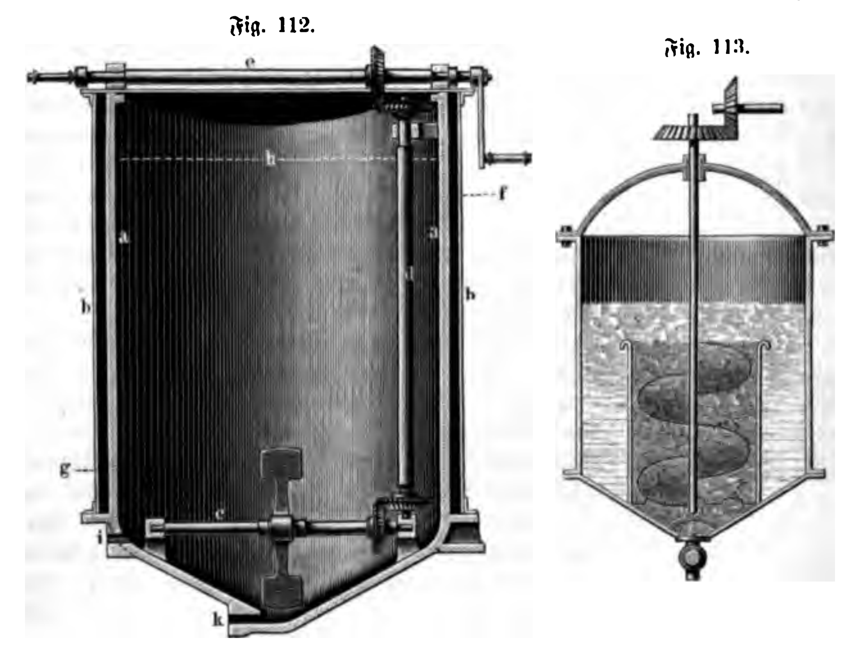
Es liegt auf der Hand, daß dem Mischen mit der Hand dasjenige auf mechanischem Wege weitaus vorzuziehen ist, und alle größeren Fabriken thun wohl auch heutzutage das Letztere. Auch hierbei wendet man zuweilen die Mischung durch einen vielfach vertheilten Luftstrom an, wie sie für das Carbolöl, S. 321, beschrieben worden ist. Die Mehrzahl der Fabriken zieht jedoch in diesem Falle mechanische Rührwerke vor, weil der Luftstrom leicht Verlust durch Mitführen von Benzol verursachen kann; doch wird dies kaum ernstlich sein, da das Mischen nur 10 bis 15 Minuten zu dauern braucht. Es seien daher hier wenigstens einige von den verbreitetsten Mischmaschinen kurz erwähnt. Schon S. 321 ist auf den Hübner'schen Apparat hingewiesen worden, welcher nach Art eines Butterfasses construirt ist, indem die Mischung durch einen vertical auf- und abgehenden, mit vielen Löchern durchbohrten Kolben geschieht (also ganz nach dem Princip der oben beschriebenen Mischung mit Handkrücken). Ein ähnliches Princip liegt dem nach Riebeck's Angaben von Jung und Must in Halle construirten Apparate[1]) zu Grunde, nur daß bei diesem die Bewegung, statt durch eine Transmission, durch einen direct auf das Mischgefäß aufgesetzten Dampfcylinder geschieht, dessen Kolben mit der Mischscheibe an einer Kolbenstange sitzt. Die Mischmaschine von Rolle[2]) besteht aus einem schiefliegenden gußeisernen Fasse, dessen Schwerpunkt in die horizontale Welle fällt, mit Schöpflöffeln zum Auffangen der sich an der Peripherie bewegenden, schweren Säuren und Laugen. Diese, sowie die von Vogt[3]) construirte Mischmaschine scheinen weniger für

[1]) Beschrieben von Fuhst, Dingl. Journ. 166, 21. [2]) Wagner's Jahresber. 1862, S. 680. [3]) Dingl. Journ. 167, 261; nach Jacobi (ebendas. 168, 264) ganz unbrauchbar.

unseren Zweck geeignet, als die Hübner'sche oder auch die von Jacobi[1]). Bei letzterer (Fig. 112) ist der gußeiserne Cylinder *a a* von einem äußeren schmiedeeisernen Dampfmantel *b b* umgeben (welcher für Rohnaphta fortfallen kann, aber für Carbolsäure, Naphtalin ꝛc. unentbehrlich ist) und am Boden conisch vertieft. In dieser Vertiefung drehen sich die Schaufeln einer horizontalen Rührwelle *c*, welche durch eine verticale Welle *d* seitlich bewegt wird, so daß der Inhalt des Mischgefäßes überall frei zugänglich ist. Bei der aus der Figur ersichtlichen Einrichtung sind Stopfbüchsen vermieden, weil deren Packung gegen die Schwefelsäure nicht haltbar gemacht werden konnte und die Säure bald die Wellenhälse ausfraß, so daß eine Dichtung unmöglich wurde. Verbleien, Asbestpackung ꝛc.

Fig. 112.

Fig. 113.



halfen nichts. Der Heizdampf tritt in der Höhe von *f* ein und das Condensationswasser bei *g* aus. *h* zeigt den Flüssigkeitsstand incl. Waschmittel. Die Stutzen *i* und *k* dienen zum gesonderten Ausflusse des Oeles und Waschmittels. Das Gefäß *a a* sollte aus einem Stücke gegossen und beim Gusse der Boden nach unten gerichtet sein, um Blasen zu vermeiden, welche besonders der Säure gegenüber sehr schädlich wären. Die Antriebswelle *e* macht 45 bis 50, die Rührwelle *c* 64 bis 72 Umdrehungen per Minute. Der Apparat, welcher bei der gezeichneten Größe 3 Tonnen faßt, kann von zwei Mann bedient werden, da das Drehen immer nur wenige Minuten dauert, und kann man von Maschinenbetrieb absehen.

Eine sehr gute Construction eines Mischungsgefäßes zeigt Fig. 113. Innerhalb des äußeren Gefäßes ist hier ein kleiner Cylinder, der oben und unten offen

[1]) Dingl. Journ. 168, 261.

ist und in seiner Mitte eine senkrechte Welle mit einer archimedischen Schraube trägt. Durch die Umdrehung der letzteren wird die, stets schwerere, Säure oder Lauge in dem inneren Cylinder gehoben und über dessen Rand in die den äußeren Cylinder füllende Naphta ausgegossen. So wie sie heruntersinkt, wird sie wieder von der Schraube erfaßt, und auf diesem Wege eine sehr gute Mischung bewirkt.

Das Mischgefäß muß hoch genug aufgestellt sein, um von dem in seinem Boden angebrachten Hahne noch Fall zu haben, sowohl zum Abziehen der Schwefelsäure als zu dem der Waschwässer und Laugen. Die Schwefelsäure wird manchmal gleich in Ballons gefüllt, sonst aber durch eine Bleirinne nach einem außerhalb belegenen Reservoir abgeleitet. Die Waschwässer läßt man nicht direct weglaufen, weil es fast unmöglich ist, zu verhindern, daß nicht hin und wieder ein wenig Oel mit denselben kommt. Man führt daher den Ablaufcanal in das Reinigungshaus hinein und läßt ihn daselbst in einem Wassersack endigen, in welchen man die Waschwässer durch eine Rinne einlaufen läßt. Zugleich giebt man dem Boden des Hauses Fall nach dieser Stelle hin, so daß irgend vergossene Oele nach diesem Wassersacke zu geschwemmt werden können. Der Abfluß findet aus dem Wassersacke in den Canal nicht von oben, sondern durch ein bis nahe an den Boden reichendes Rohr statt, welches sich oben rechtwinkelig abbiegt und durch die Seite des Wassersackes hindurch in den Abflußcanal reicht. Da nun der Abfluß immer vom Boden des Wassersackes ausgeht, so kann sich das Oel ungestört oben ansammeln, um von Zeit zu Zeit abgeschöpft zu werden.

Die Mischarbeit wird folgendermaßen ausgeführt. Man vernachlässige nie, nachdem die zu reinigende Naphta in den Mischbottich eingepumpt ist, derselben etwas Ruhe zu lassen und das sich unten ansammelnde Wasser, an welchem es nie ganz fehlen wird, vollständig abzuziehen, ehe man die Schwefelsäure zusetzt, welche sich sonst verdünnen würde. Ein umsichtiger Arbeiter ist im Stande (und dies gilt auch bei den folgenden Reinigungsarbeiten), durch vorsichtige Stellung des Hahnes, Beobachtung der Farbe und Probiren mit dem Finger das Wasser ohne einen Tropfen Oel abzulassen. Sollte es doch, etwa bei weniger geübten Arbeitern, vorkommen, daß etwas Oel mitläuft, so wird dieses in dem eben beschriebenen Wassersacke zurückgehalten.

Das Quantum der zur Reinigung erforderlichen Schwefelsäure ist natürlich den Umständen nach verschieden; doch nicht so bedeutend, als man denken könnte. Nach meiner früheren Erfahrung in Mittelengland genügte ein wenig mehr als 1 Pfund englischer Schwefelsäure per Gallone, gleich 1 kg auf 10 Liter des Oeles, und zwar sowohl bei Vorlauf als bei Leichtölnaphta (S. 365). Bei Mehrzusatz war der Reinigungsverlust größer, bei Minderzusatz waren die Destillate, namentlich die Brennnaphta, nicht mehr bleibend farblos und naphtalinfrei zu erhalten. Frisch destillirte Oele beanspruchen immer etwas weniger Säure als alte Oele, in welchen die Brandharzbildung schon weiter fortgeschritten war. Dem Gewichte nach entspricht obiges Verhältniß etwa 12 Thln. Schwefelsäure auf 100 Gewichtsthle. Naphta.

Bei Anwendung einer Mischmaschine genügt eine Zeit von 10 bis 15 Minuten zum gründlichen Durchmischen der Säure mit dem Oele. Hierauf muß man mindestens drei Stunden warten, bis die Flüssigkeit sich geklärt hat.

Noch besser nimmt man das Mischen als letzte Tagesarbeit vor und läßt über Nacht absitzen, aber auch nicht länger, weil die Reinigungssäure nach dem vollständigen Erkalten so dickflüssig wird, daß sie nur sehr schwer aus dem Hahne läuft; auch scheiden sich bisweilen ganze Klumpen einer pechartigen Masse aus, welche den Hahn ganz verstopfen. Wenn sich die Säure auch nach kürzerem Stehen allzudick zeigt, so ist dies ein Zeichen, daß die Unreinigkeiten in diesem Falle sehr bedeutend waren, daß z. B. eine Verunreinigung des Vorlaufs mit übergestiegenem Theer, oder der Leichtölnaphta mit leichtem Oel stattgefunden hat. Man hätte, wenn man dies vorher gewußt hätte, von vornherein mehr Schwefelsäure nehmen sollen und wird später auch mehr Lauge gebrauchen. Auf demselben Wege wird man also eine früher vorgefallene Nachlässigkeit der Arbeiter noch nachträglich entdecken können. Umgekehrt, wenn die Reinigungssäure zu dünn erscheint, ist dies ein Zeichen, daß zu viel Säure zugesetzt oder daß das Wasser nicht vollkommen abgelassen worden war. Beides sollte nicht vorkommen. Im Allgemeinen wird man finden, daß die Säure durch Aufnahme von Stoffen aus den Theerölen ihr Volum verdoppelt hat.

Es ist erforderlich, die Säure bis auf den letzten Rest abzulassen, und den Boden und Hahn des Gefäßes dem entsprechend einzurichten (S. 322, 374). Wenn ein Rest von Säure zurückbliebe, so würde sich aus dieser beim Verdünnen durch das erste Waschwasser ein großer Theil der gelösten Stoffe wieder ausscheiden und die Naphta aufs Neue verunreinigen, allerdings mehr mechanisch als durch Wiederauflösung, da die durch Schwefelsäure veränderten Theerstoffe kaum mehr in Naphta löslich sind. Schon wegen dieser Ausscheidungen beim Verdünnen der Reinigungssäure darf man diese unter keinen Umständen durch das gemeinschaftliche Abfallrohr mit Wassersack (S. 376) ablassen, da dessen Röhre sich sofort verstopfen würde; man muß sie vielmehr durch eine offene Rinne in den Hauptcanal oder, wenn es angeht, gleich in den Fluß laufen lassen, sonst aber in ein besonderes Reservoir, oder in Ballons, Fässer und dergleichen. Hölzerne Fässer halten einige Zeit, da die corrodirende Wirkung der Säure durch ihre theerigen Beimischungen sehr abgeschwächt wird; mit der Zeit werden sie aber angegriffen.

Falck[1]) schreibt folgendes Verfahren vor, um die Wegführung von Naphta mit den letzten Theilen der Säure in Form einer Emulsion, und zugleich die Verunreinigung der Naphta durch Ausscheidungen aus zurückgebliebener Säure bei Zusatz von Wasser zu vermeiden. Nach Abzug der ersten Reinigungssäure rührt er die Naphta 15 Minuten mit 0,5 Proc. Schwefelsäure von 60° B., zieht diese ab und wiederholt die Operation mit Säure von 50° B. Nachdem die Stärke der schmutzigen Säure allmälig heruntergebracht worden ist, kann man die letzten Spuren derselben mit Wasser oder Alkalien entfernen, ohne eine Emulsion zu bilden.

Nach Abziehen der Schwefelsäure folgt ein Waschen mit Wasser. Man läßt etwa ein Fünftel vom Volum der Naphta an Wasser zulaufen, mischt eine Viertelstunde gut durch und läßt eine halbe Stunde absitzen. Das stark roth-

---

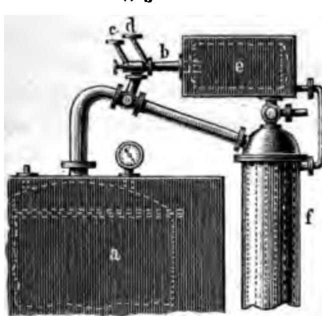
[1]) Chem. Zeitg. 1885, S. 1869.

gefärbte Wasser wird durch den Bodenhahn, mit aller Vorsicht gegen das Mitkommen von Oel, abgelassen und fließt durch den Wassersack im Boden des Hauses (S. 376) fort. Diese Waschung wiederholt man noch drei Mal, und wenn das letzte Wasser noch etwas Färbung zeigt, noch einmal. Auch das fünfte Wasser schmeckt noch etwas bitterlich, was aber wohl mehr von der Naphta herrühren mag; auch eine schwache Reaction auf Lackmuspapier schadet nichts, aber jedenfalls sollte das Wasser so gut wie gar keine Färbung mehr zeigen.

Jetzt kommt die Behandlung mit Natronlauge. Man kann diese im verdünnten Zustande anwenden, etwa von 1,100 specif. Gew. Ihre Quantität läßt sich nicht, wie diejenige der Säure, im Voraus bestimmen, sondern ist bei jeder einzelnen Operation verschieden, so daß sie zwischen ein und einhalb bis sechs Raumtheilen der verdünnten Natronlauge auf 100 Raumtheile Theeröle schwanken kann. Man setzt die Lauge allmälig zu, während das Rührwerk umgeht, oder während (bei Handbetrieb) ein anderer Arbeiter umrührt. Sobald eine Aenderung der Farbe der Naphta eingetreten ist, hört man mit dem Zusatze von Lauge auf. Nach meiner Erfahrung ging die Farbe von Rothbraun in Hellbraun oder Braungelb über, und zwar ganz scharf und charakteristisch; in anderen Fällen soll man blaue oder violette Farben beobachten. Man mischt zuletzt noch gut durch, läßt eine Stunde absetzen, zieht die Lauge unten ab, wäscht noch zwei Mal mit Wasser aus und ist nun zum Destilliren bereit.



Fig. 114.



H. Hirzel (D. R.-P. Nr. 34315) verbindet die Destillation der Oele mit dem chemischen Waschen zu einer Operation, indem er die Dämpfe des leichten Oeles mit den Chemikalien in Form eines Staubregens innig mengt. Fig. 114 zeigt bei *a* die Blase, *b* den Injector (Verstäuber), *c* das Dampfrohr, *d* das die Chemikalien führende Rohr, *e* den Vorkühler, *f* den eigentlichen Kühler.

Der Verlust beim Reinigen betrug nach meiner Erfahrung durchschnittlich 8 Volumproc. der Mischung von Vorlauf und Leichtölnaphta. Bei guten Oelen sinkt er häufig auf 5 Proc., selbst 4 Proc., bei schlechten kann er auf 12 Proc. ansteigen. Frische Producte erfordern nicht nur weniger Reinigungschemikalien, als alte Oele (S. 376), sondern erleiden auch weniger Reinigungsverlust. Der letztere kann bei sorgloser Arbeit, wenn zu viel Naphta mit dem Wasser wegläuft, auf das Doppelte und mehr des wirklich unvermeidlichen steigen; auch der Wassersack kann nicht ganz davor schützen, da stets ein wenig Naphta im Wasser suspendirt bleibt.

Bei der Destillationsanalyse von gereinigter Naphta findet man die Siedepunkte meist ein wenig höher als bei derjenigen des Rohmateriales. Es wird also die Entfernung der hochsiedenden Körper (Phenole, Naphtalin, Basen) durch diejenige der leichter siedenden (Methane, Olefine, Schwefelverbindungen ꝛc.) mehr als compensirt. Eine vollkommene Reinigung, so daß nur Benzol und seine

Homologen zurückbleiben, ist natürlich nicht zu erwarten; namentlich bleibt stets noch Schwefelkohlenstoff, oft in nicht unbedeutender Menge, zurück, und selbst das „chemisch reine" Benzol, Toluol ꝛc. enthielt früher, ehe Victor Meyer das Thiophen und dessen Homologe entdeckt hatte, diese Körper, ohne daß man etwas davon wissen konnte.

Die Mischmaschine befindet sich am besten in dem gleichen Raume, in welchem auch die Dampfblasen mit den Vorlagen, und die Vorlagen der Benzolblase (s. u.) stehen. Man sollte wegen der Feuersgefahr bei dem Bau dieses Gebäudes kein Holz anwenden, und am besten auch den Dachstuhl von Eisen machen; bei gewelltem Blech braucht man ja nur einen leichten Dachstuhl. Im Dache müssen schließbare Ventilationsklappen vorhanden sein. Feuer (selbst Zündhölzchen) sollten in diesem Raume nie gebraucht werden; die Beleuchtung sollte durch Reflectoren von außen [1]), oder durch elektrisches Licht geschehen. Innen und außen sollten Wasserhähne und Schläuche vorhanden sein, um jeden Ort leicht mit Wasser erreichen zu können. Uebrigens eignet sich reines Wasser sehr schlecht zum Löschen eines Brandes von leichten Theerölen, weil diese auf ihm schwimmen; Ammoniakwasser dagegen, welches ja stets vorhanden ist, löscht ausgezeichnet, jedenfalls wegen der Entwickelung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium aus demselben [2]). Auch Verschütten mit Sand, Asche ꝛc. wirkt besser als Wasser. Am sichersten dürfte es sein, da ja ohnehin stets ein Dampfkessel vorhanden ist, ein oder mehrere Dampfrohre in den Raum einmünden zu lassen, aus welchen man durch von außen zugängliche Hähne beim Entstehen eines Feuers Dampf ausströmen lassen kann, welcher die Luft aus dem Raume verdrängt und das Feuer erstickt.

Das im Obigen beschriebene chemische Reinigungsverfahren ist wohl das fast allgemein übliche, mit der schon (S. 373) erwähnten Ausnahme, daß man jetzt häufig vor der Säurebehandlung eine solche mit Alkalien vornimmt, um die Phenole verwerthen zu können. Die nun zu erwähnenden anderweitigen Verfahren scheinen in der Praxis nicht mehr üblich zu sein. Mansfield nahm auf jede Gallone Benzol (sage 9 Pfund) $^1/_2$ Pfd. Schwefelsäure und $^1/_{16}$ Pfd. Salpetersäure von 1,30 specif. Gew.; zuweilen auch noch etwas Chlorkalk und Salzsäure. Für Toluol nahm er $^3/_4$ Pfd. Schwefelsäure und $^1/_4$ Pfd.

[1]) Ich habe (Dingl. Journ. 259, 138) einen Fall beschrieben, wobei in einer Petroleumraffinerie aus einer heißen Blase nach Abnahme des Mannlochdeckels Dämpfe in solcher Menge ausströmten, daß eine Explosion entstand, indem die Dämpfe sich an einer außerhalb des Gebäudes in einer Entfernung von 6 m stehenden Laterne entzündeten; das Auflodern verursachte ein Zurückschlagen der Flamme in das Gebäude, welches ganz zerstört wurde.

[2]) Diese schon in meiner „Destillation des Steinkohlentheers", 1867, S. 101, gemachte Bemerkung wird von Watson Smith (Chem. News, 2. Mai 1879) bestätigt. Etwas später machte Smith dieselbe Bemerkung und empfahl die Anwendung von Gaswasser, das man in geschlossenen Behältern mit passenden Röhrenleitungen aufbewahren sollte, sehr dringend zur Bekämpfung von Feuersgefahr in Baumwollspinnereien ꝛc. Starke Ammoniakflüssigkeit ist auch von einem Ausschuß der Münchener Polytechnischen Gesellschaft zum Löschen von Petroleumfeuern empfohlen worden (Färbereimusterzeitung 1882, Nr. 26).

Salpetersäure. Zur alkalischen Waschung nimmt er Kalkwasser oder Natronlauge. Die höher siedenden Kohlenwasserstoffe läßt er 5 bis 6 Stunden mit einem Viertel ihres Volums Natronlauge von 1,130 specif. Gew. unter Rückfluß des Destillirenden sieden, destillirt dann ab und reinigt mit verdünnter Schwefel-, Salz- oder Salpetersäure.

Nach Ronalds und Richardson versetzt man zwei Mal mit Schwefelsäure, mischt mehrere Stunden, wobei sich große Hitze entwickelt (vermuthlich durch zu starke Einwirkung), wäscht mit Wasser und dann mit Kalkmilch oder verdünnter Natronlauge. Sie warnen davor, das Licht auf die frische Naphta einwirken zu lassen, weil sich sonst das Wasser daraus nicht leicht abscheide.

Young[1]) behandelt mit Chlorkalk unter allmäligem Zusatz von verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge, wodurch sich die oxydirten Producte als schwarze Schicht unten abscheiden, von welchen das klare Oel leicht abgezogen werden kann. Hierdurch lasse sich der Theer von Gasfabriken, in denen die reicheren schottischen Cannelkohlen verarbeitet werden, mit Vortheil in die gewöhnlichen Producte der Paraffinindustrie umwandeln (?).

Nach den Versuchen von Breitenlohner[2]), welche allerdings mit Torfölen angestellt waren, ist die Anwendung der oxydirenden Substanzen, sowie auch diejenige des Kalkes an Stelle der Natronlauge, mit so viel Mißlichkeiten verknüpft, daß man doch immer wieder zu der von Schwefelsäure und Aetznatron zurückkommen muß.

Verwerthung der Theeröl-Reinigungssäure.

Die Reinigungssäure zeigt durchschnittlich 1,365 specif. Gew. und enthält dann etwa so viel Säure, als 45 Proc. englischen Vitriolöls entspricht. Sie ist für den Theerdestillateur eines der lästigsten Abfallproducte, das man sich denken kann, da sie beim Ergießen in Canäle, Bäche und Flüsse alle Fische tödtet und schon von weitem durch den Gestank und die rothe Farbe des Wassers merklich wird. Es war also von vornherein geboten, sich nach irgend welcher Verwerthung für diese Säure umzusehen, selbst wenn man keinen Profit daraus zöge. Daß das aber nicht leicht ist, scheint mir dadurch erwiesen, daß mir in allen von mir im Jahre 1880 besuchten Fabriken zugegeben wurde, man könne nichts mit der Reinigungssäure anfangen und lasse sie irgendwo vergraben oder weglaufen. Jedenfalls sollte man sie dann vorher durch Sättigung mit Kreide unschädlich machen.

Wenn man die Reinigungssäure mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, so scheidet sich der größte Theil der Verunreinigungen als zähflüssige theerige Substanz von sehr üblem Geruche an der Oberfläche aus und kann abgeschöpft werden. Dieser, ihrem Volum nach unbedeutenden Substanz kann man sich leicht durch Vergraben entledigen, aber auch durch Verbrennen, wo es auf die entstehende

---

[1]) Nach Hofmann's Report by the Juries, 1862, p. 140. [2]) Dingl. Journ. 167, 378.

schweflige Säure nicht ankommt. Vielleicht wird sich aus dieser Substanz ein brauchbarer Farbstoff abscheiden lassen; wenigstens löst sie sich in Alkohol mit schöner rother Farbe auf. In Benzol oder Naphta ist sie unlöslich.

Ein Patent von W. P. Jenny[1]) zur Verwerthung der Abfallsäure bezieht sich zwar auf diejenige von der Petroleumreinigung, dürfte aber auch vielleicht in unserem Falle (wenn überhaupt) anwendbar sein. Man soll nach der einen Methode die Säure mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnen und das sich ausscheidende übelriechende Oel mehrmals mit kochendem Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda, waschen. Dann destillirt man es bis 250°, und bläst darauf 48 Stunden lang durch den in der Retorte gebliebenen Rückstand einen Strom Luft hindurch. Der Sauerstoff der Luft wird begierig absorbirt und es entsteht eine nach dem Erkalten tiefbraune, harzige Masse. Nach der anderen Methode erwärmt man die Abfallsäure mehrere Tage lang auf 100 bis 150°, bis eine Probe beim Eingießen in Wasser untersinkt, gießt sie in Wasser und wäscht das Abgeschiedene mit viel Wasser, oder versetzt es vorher mit dem gleichen Volum Petroleumäther, in welchem Falle die Mischung obenauf schwimmt. Das je nach dem Grade der Oxydation mehr oder weniger harte Product ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Alkalien, aber leicht löslich in allen Fetten und Oelen, Naphta, Benzol 2c., auch in Schwefelsäure von 66° B. Mit Guttapercha oder Kautschuk in verschiedenen Verhältnissen zusammengeschmolzen bildet es einen elastischen Körper, welcher als Isolirungsmaterial dienen kann; in den leichten Kohlenwasserstoffen des Petroleums aufgelöst, giebt es einen brauchbaren Asphaltlack.

Die verdünnte Säure, welche nach Abscheidung dieser Substanzen zurückbleibt, ist noch roth oder braun gefärbt und übelriechend; sie enthält noch theerige Substanzen, namentlich sämmtliche Basen (Pyridin 2c.) und Sulfosäuren. Man hat den Vorschlag gemacht, sie zur Zersetzung des carbolsauren Natrons anzuwenden (S. 325), aber hierzu eignet sie sich nicht, weil, abgesehen von den Farbstoffen, die Sulfosäuren und Basen das Phenol zu sehr verunreinigen würden. Sie kann jedoch zur Fabrikation von Superphosphat verwendet werden, wobei die theerigen Substanzen vielleicht Schutz gegen Insectenlarven 2c. gewähren. In Schottland wird sie wirklich so verwendet. Kleine Mengen könnte man auch zur Fabrikation von Eisen- und Kupfervitriol verwerthen.

In der Fabrik von Young bei Edinburgh dampfte man früher die Reinigungssäure ein und verbrannte den Rückstand. Hierbei geht die Schwefelsäure in schweflige Säure über, welche man in Schwefelsäurekammern leitet und dort verwerthet. Auch wo man keine Schwefelsäurefabrik bei der Hand hat, und das dürfte wohl bei der Mehrzahl der Theerdestillationen zutreffen, könnte man doch die Reinigungssäure, ohne alle Verdünnung, vielleicht mit Zusatz von etwas Sägespänen, durch Erhitzen in eisernen Kesseln in schweflige Säure umwandeln und letztere zur Darstellung von schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzen benutzen.

Dieser (in meinem Werke von 1882 gemachte) Vorschlag ist später sehr empfohlen worden[2]), wobei auch auf Rößler's Verfahren zur Darstellung von

---

[1]) D. R.-P. Nr. 3577; Dingl. Journ. 232, 285. [2]) Chem. Zeitg. 1885, S. 777.

Kupfersulfat durch Einwirkung von SO_2 und Luft auf Kupfer (D. R.-P. Nr. 22 850) und auf die Verwendung der schwefligen Säure zur Zersetzung des carbolsauren Natrons (S. 326) aufmerksam gemacht wird. Für letzteren Zweck soll man die brenzlichen Substanzen dadurch entfernen, daß man das Gas erst mit Wasser, dann mit Schwefelsäure wäscht und es durch Cylinder mit frisch geglühter Holzkohle streichen läßt. Ein Körting'scher Injector saugt das Gas an und treibt es durch die Lösung von carbolsaurem Natron. Nach Abscheidung der Carbolsäure von der Lösung von schwefligsaurem Natron kann letzteres durch Kochen mit Kalkmilch wieder in Aetznatron verwandelt werden, und das Calciumsulfit kann zur Entwickelung neuer Mengen von SO_2 dienen, während das Aetznatron wieder zur Extraction von Carbolsäure aus Carbolöl verwendet wird. Mithin würde die Soda nicht verloren gehen, und der Verlust von Carbolsäure, welche in der Natronsalzlösung aufgelöst oder suspendirt ist, würde ebenfalls vermieden werden.

Die wichtigste Verwendung der Reinigungssäure, welche in einigen Fabriken ihre völlige Aufarbeitung mit großem Vortheil ermöglicht, ist die zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Dies ist bis auf einen gewissen Grad schon lange geschehen, und ist in meinem früheren Werke auch schon für die vorher durch Verdünnung von Theer befreite Säure vorgeschlagen worden. Aber diese Verdünnung ist eben der Sache hinderlich, und die meisten Fabriken gingen daher nicht darauf ein. Im rohen Zustande kann man die Säure nicht direct zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak benutzen, weil die ekelhaft riechenden Substanzen die Waare unverkäuflich machen würden. Diese Schwierigkeit kann jedoch durch ein Verfahren überwunden werden, welches schon einige Zeit lang in verschiedenen Fabriken ausgeübt wird, von denen jede es für ihr eigenes Geheimniß hielt. Wenn man nämlich den in den Ammoniak-Sättigungsgefäßen entstehenden Schaum sorgfältig abschöpft, so werden fast alle theerigen Verunreinigungen entfernt, und ein gutes Sulfat erzielt. Diese theerigen Substanzen arbeitet man dann in das Kreosotöl hinein, oder verbrennt sie. Sie enthalten die Basen des Theers, und werden eine sehr bequeme Bezugsquelle dafür bieten, wenn diese Basen technische Verwendung finden sollten, was wohl sicher später in größerem Maßstabe der Fall sein wird. Man denke nur an die schon vorhandenen Verwendungen des Chinolins; vgl. auch die Anwendung dieser Basen zur Anreicherung des Anthracens (in den Nachträgen).

Ein wichtiger, den meisten Fabriken unbekannter Umstand ist folgender. Es ist wohl bekannt, daß eine stark arsenhaltige Schwefelsäure sich nicht gut zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak eignet, weil das dabei entstehende Schwefelarsen die Waare gelb färbt. Daher wenden die meisten englischen Ammoniakfabriken trotz des viel höheren Preises nicht Säure aus Schwefelkies, sondern solche aus Rohschwefel an. Aber die erstere verrichtet ganz denselben Dienst, wenn man während des Sättigungsprocesses etwas Reinigungssäure zusetzt. Der aus der letzteren entstehende Schaum reißt das Schwefelarsen mit an die Oberfläche, wo man es abschöpfen kann, und völlig weißes Sulfat zurückbleibt. Ich habe dies in Holland in großem Maßstabe ausgeführt gesehen.

Ein etwas ähnliches, aber weit mehr ausgearbeitetes und complicirtes Verfahren ist das von der Chemischen Fabriks-Actiengesellschaft in Hamburg patentirte (D. R.-P. Nr. 34 957 und 36 372). Die Reinigungssäure wird, um weitere Veränderung durch Oxydation beim Stehen zu verhindern, sofort nach dem Abziehen mit Wasser verdünnt, bis zu dem Punkte, daß der größere Theil der theerigen Verunreinigungen sich abscheidet und die dunkelbraune saure Flüssigkeit das specif. Gew. 1,20 bis 1,25 hat. Die Abscheidung wird dadurch erleichtert, daß man etwas Anthracenöl oder rohe Carbolsäure zusetzt, um die theerigen Substanzen zu verflüssigen. Die obere Schicht wird durch Ammoniakgas oder Ammoniakwasser von Säure befreit, von der wässerigen Lösung des Ammoniumsulfats getrennt, und kann zum Imprägniren oder Anstreichen von Holz benutzt werden. Die verdünnte Säure von 1,20 bis 1,25 kann man durch neue Behandlung mit Theeröl oder Carbolsäure farblos erhalten. Sie wird mit Nutzen für eine erste Waschung der rohen Naphta verwendet, um aus dieser die organischen Basen zu entfernen, ehe man mit concentrirter Säure behandelt. Zu diesem Zwecke wird ein Ueberschuß der verdünnten Säure angewendet; die saure Lösung der Theerbasen wird mit Ammoniak behandelt, worauf die sich abscheidende obere Schicht die Verunreinigungen und die freien Theerbasen enthält, die man durch Destillation gewinnen kann. Das Ammoniumsulfat wird durch Eindampfen gewonnen. Auf diesem Wege wird die Säure zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak verwerthet, während man auch die Basen und die durch die Wirkung der Schwefelsäure entstandenen theerigen Substanzen gewinnt, ohne Ausgaben für Chemikalien zu haben. Die obere Schicht giebt bei der Behandlung mit Wasser an diese Sulfosäuren ab, während Kohlenwasserstoffe, die den höher siedenden Theerölen ähneln, zurückbleiben.

Behandlung der chemisch gereinigten Naphta.

Man kann diese in verschiedener Weise vornehmen. Man kann das gewaschene Product entweder sofort mit Dampf destilliren und die Endproducte als Benzol, Auflösungsnaphta &c. auffangen, oder man schaltet noch eine Destillation über freiem Feuer mit Fractionirung ein. Das erstere Verfahren scheint kürzer und einfacher; in meiner eigenen Praxis habe ich es nur in Fällen der dringendsten Eile vorgenommen, weil es dabei fast unmöglich war, die letzten Producte (namentlich die Brennnaphta) dauernd farblos zu erhalten. Dies war dagegen leicht möglich, wenn man vorher noch eine Destillation über freiem Feuer einschaltete und das Destillat in zwei, resp. drei Fractionen auffing.

Hierzu bedient man sich einer Blase von ganz genau derselben Form wie die Leichtölblase (S. 368); doch empfiehlt es sich der Reinlichkeit wegen, nicht diese letztere selbst zu verwenden, sondern eine besondere *Rohbenzolblase* anzulegen. Ihre Condensationsschlange kann ganz von Blei sein und muß, wegen der Flüchtigkeit des Benzols, ziemlich lang sein. Die Blase selbst, sowie der Kühlbottich, stehen unter einem Schuppen außerhalb des Reinigungshauses; die drei Vorlagen jedoch stehen entweder innerhalb desselben, oder sind doch durch

Röhren mit dem inneren Raume verbunden, so daß ihr Inhalt von dort her zugänglich ist. Sie bestehen aus eisernen, dicht geschlossenen Kästen mit Mannloch und einem Loche zum Einlaufen des Destillates aus dem, für jede Vorlage einstellbaren Ende des Kühlrohres; dieses Loch darf nicht größer sein, als eben nöthig, und wird sofort nach dem Gebrauche verschlossen. Dieser dichte Abschluß geschieht nicht allein wegen des Verlustes, sondern namentlich auch wegen Feuersgefahr, da bekanntlich Benzoldämpfe selbst bei großer Verdünnung mit Luft noch Feuer fangen können.

Für die Heizung gilt dasselbe Princip wie immer: beim Anwärmen stark zu feuern, aber sofort mit dem Eintritt der Destillation die Hitze zu mäßigen. Anfangs läßt man das Kühlwasser so stark laufen, wie es das 25 mm weite Wasserrohr gestattet, so daß das Destillat ganz kalt unten abfließt; erst ganz gegen Ende der Destillation soll es lauwarm abfließen.

Die Fractionirung geschieht durchaus nach den Angaben des Thermometers, und es ist daher wohl stets ein solches auf der Blase angebracht. Dies hat den Uebelstand, daß man sich in Bezug auf das rechtzeitige Wechseln der Vorlage auf den Arbeiter verlassen muß. Man kann ihn jedoch sehr leicht controliren, wenn man 100 ccm der Flüssigkeit aus einer Glasretorte mit Thermometer destillirt und die bei den gewünschten Temperaturen übergehenden Volumina notirt. Nach sehr zahlreichen Versuchen, die ich angestellt habe, kommt man hierbei ganz auf dasselbe Resultat wie im Großen. Man berechnet nun die gefundenen Volumina auf die Quantität der Blasenfüllung (gemessen durch einen Meßstab am Mischgefäße vor dem Auspumpen oder in sonst geeigneter Weise), und zeigt danach dem Arbeiter an, wie viel Centimeter (Zoll) er in jede Vorlage einfließen lassen soll. Wenn man Inhaltstabellen für die verschiedenen Gefäße hat, so kann diese ganze Arbeit, einschließlich des Rechnens, in 10 Minuten beendigt sein. Man kann bei diesem Verfahren sogar der Anwendung eines Thermometers in der Blase ganz entrathen.

Die festen Punkte der Fractionirung muß man je nach der gewünschten Art des Endproductes verschieden nehmen. Wenn man sogenanntes 90 procentiges Benzol (s. unten) darstellen will, muß man die erste Fraction bis 110°, die zweite bis 140° und die dritte bis 170° auffangen und dann aufhören. Die erste Fraction giebt dann bei der Dampfdestillation viel 90 procentiges Benzol. Will man aber auf 50 procentiges Benzol arbeiten, so genügt es, zwei Fractionen, die erste bis 140° und die zweite von 140 bis 170°, zu machen. Die zweite giebt, wie wir sehen werden, später fast gar nichts unter 100° Uebergehendes, und liefert daher nur Naphta. Ueber 170° zu destilliren, ist nicht räthlich, weil sonst die Qualität der letzten Naphta leiden würde; man läßt daher über Nacht erkalten und arbeitet den Rückstand in der Blase, wenn man will, noch einmal mit dem Leichtöl (Mittelöl) auf, um jede Spur von Benzolhomologen herauszuziehen. Die Dauer einer Destillation von etwa 3500 Liter beträgt 8 bis 9 Stunden, so daß man die Blase leicht einmal per Tag abtreiben kann; eine Reinigung derselben ist nur selten erforderlich.

Folgende Tabelle versinnlicht das Resultat meiner Erfahrungen über die Qualität der gewonnenen Producte, in Volumprocenten des Rohmaterials:

Rohmaterial	Destillat bis 140° (Erstes Product)	Destillat von 140 bis 170° (Zweites Product)	Blasenrückstand
Reiner Vorlauf	60 bis 61	15 bis 17	20 bis 22
Leichtölnaphta	30 „ 33	—	—
Gemisch von beiden . . .	48 „ 52	22 bis 26	—

Elftes Capitel.

Die Rectification mit Dampf.

Endproducte.

Die letzte Rectification der leichten Theeröle geschieht jedenfalls mit Hülfe von Dampf, theils durch indirecte Erwärmung, theils durch directes Einblasen in die Flüssigkeit. Im letzteren Falle reißt der Dampf weit schwerer flüchtige Körper mit fort, als seiner eigenen Temperatur entspricht (vgl. Principien der fractionirten Destillation, S. 202), und man reservirt dies daher stets für das letzte Stadium, nachdem der indirecte Dampf seine volle Wirkung gethan hat. In der Regel haben die Dampfblasen Einrichtungen für beides. Ferner besitzen dieselben unter allen Umständen irgend welche Einrichtung zur Partialcondensation oder Dephlegmation, um eine schärfere Trennung der Producte zu ermöglichen.

Der Dampf muß eine Spannung von mindestens $2^1/_2$ Atmosphären haben, besser mehr. Man sollte ihn, wenn auch nicht gerade überhitzen, doch wenigstens trocknen, indem man ihn z. B. durch eine Rohrschlange, oder auch nur durch einen langen, flachen Blechkasten gehen läßt, welcher von der Abgangshitze der Kesselfeuerung umspült wird.

Im Folgenden sollen zunächst zwei verschiedene Dampfblasensysteme beschrieben werden, deren einzelne Haupttheile sich aber auch gegenseitig vertauschen lassen, so daß z. B. der Dephlegmator der zweiten Einrichtung auch für die erstere angewendet werden könnte ꝛc.

Fig. 115 (a. f. S.) zeigt eine in englischen großen Fabriken zu findende Construction. *a* ist die Blase selbst, aus Kesselblech zusammengenietet, cylindrisch mit flachem Boden und gewölbter Decke. *b b* ist ein schmiedeeiserner Mantel um

die Seiten und den Boden herum, *cc* eine schlecht leitende Einhüllung
Art zur Verhütung von Wärmeverlusten. Zur Einführung des Dampf

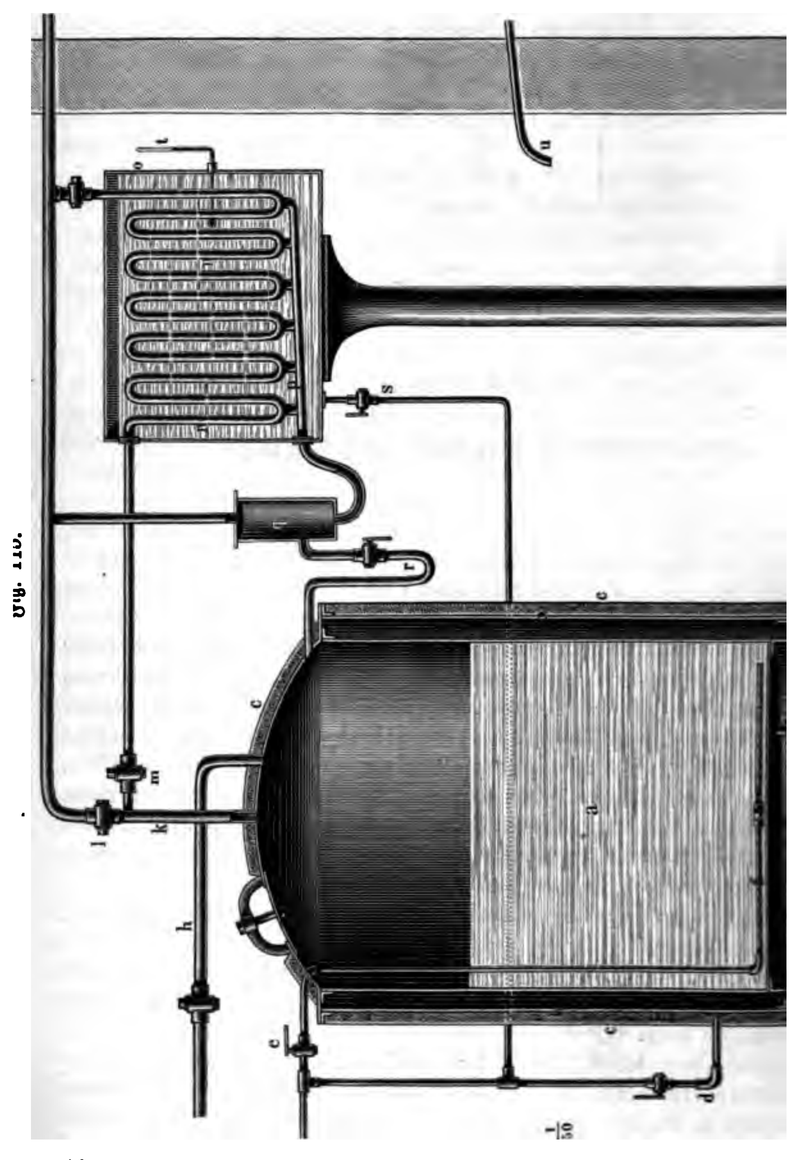


Fig. 115.

die Hähne *d* und *e*, von denen *d* den Raum zwischen Mantel und Bla
Innere vermittelst der gelochten Schlange *f* heizt, *g* ist ein Condensatio
ableiter für den Dampf aus *e*. Das Rohr *h* dient zum Speisen der 2

Rohbenzol, *i* zum Ablassen des Rückstandes, *k* zum Ableiten der Dämpfe. Letzteres Rohr communicirt durch den Hahn *l* direct mit der außerhalb des Locales aufgestellten Kühlschlange, oder, wenn *l* geschlossen und *m* geöffnet ist, zuerst mit dem aus Blei- oder Eisenröhren bestehenden Dephlegmator (Condenser) *n n*. Letzterer befindet sich in dem mit Wasser gefüllten Gefäße *o*. Die sich in *n n* condensirende Flüssigkeit sammelt sich in dem Rohre *p* und fließt durch das Sammelgefäß *q* und das einen hydraulischen Verschluß bildende Schwanenhalsrohr *r* mit Hahn zurück in die Blase. *q* sendet einen Zweig in das Hauptdampfrohr, aber die Biegungen der Röhren verhindern es, daß der Dampf direct aus *a* nach *q* und mithin in die Kühlschlange streichen kann. Durch das Dampfrohr *s* kann man das Wasser in *o* beliebig erwärmen, was nach den Angaben des Thermometers *t* regulirt wird. *u* ist das in das Local zurückkehrende unterste Ende der Kühlschlange.

In der zweiten Construction (Fig. 116 a. f. S.) sind die gleichen oder analogen Theile mit denselben Buchstaben wie in Fig. 115 bezeichnet. *a* ist die Blase, deren indirecte Heizung durch das Dampfrohr *d* vermittelt wird, welches sich inwendig in eine bleierne oder schmiedeeiserne Spirale *b* mit dem Condensationswasserableiter *g* fortsetzt. Die directe Dampfeinströmung geschieht durch den Hahn *e* und das gelochte Röhrenkreuz *f*. *h* ist das Speiserohr, *i* der Ablaßhahn, *k* der Helm. Zu directer Ableitung der Dämpfe wird der Hahn *l* geöffnet und die Dämpfe streichen erst in das Ueberspritzgefäß *v* (welches für diesen Zweck nie fehlen sollte) und in die Kühlschlange *w* aus 35 mm weitem Bleirohr, dessen Ende bei *u* in das Local zurückkehrt, wo auch die Vorlagen aufgestellt sind. Der Kühlbottich wird durch *x* mit Wasser gespeist, welches bei *y* warm abläuft. Sollen aber die Dämpfe dephlegmirt werden, so schließt man den Hahn *l* und öffnet *m*. Dann treten die Dämpfe in den Condensator *n n*, dessen untere Trommel mit der oberen durch circa 50 nur 10 mm weite Kupferröhren verbunden ist. Das condensirte Oel läuft durch den hydraulischen Verschluß *r* in die Blase zurück. *s* ist das Dampfrohr für *o*, *t* das Thermometer.

Die in dieser Figur gezeichnete Construction scheint besser als die vorige. Die innere Heizung durch die Schlange findet doch schneller und mit geringerem Dampfverluste als durch einen äußeren Mantel statt. Namentlich wird aber auch der Dephlegmator von Fig. 116 gründlicher und dabei mit geringerer Behinderung des Dampfabflusses wirken, als der von Fig. 115. Beide sind dem an sich zunächst liegenden, nämlich einem einfachen Schlangenrohre, vorzuziehen, weil in diesem der Weg der aufsteigenden Dämpfe durch das zurückfließende Condensat leicht behindert werden kann.

Statt der in diesen Figuren gezeichneten Condensatoren oder Dephlegmatoren wenden manche Fabriken auch bei diesen gewöhnlichen Dampfblasen Kronenaufsätze oder vollkommenere Rectificationscolonnen an, wie sie unten beim Savalle'schen Apparate beschrieben werden.

C. Lührig (D. R.-P. Nr. 26 679) wendet eine Zickzackröhre, umgeben von einer anderen, an; das Kühlwasser läuft in dem ringförmigen Raume dem Wege der Dämpfe entgegen; an jeder unteren Biegung ist eine Abzweigung zur Fortführung der condensirten Flüssigkeit.

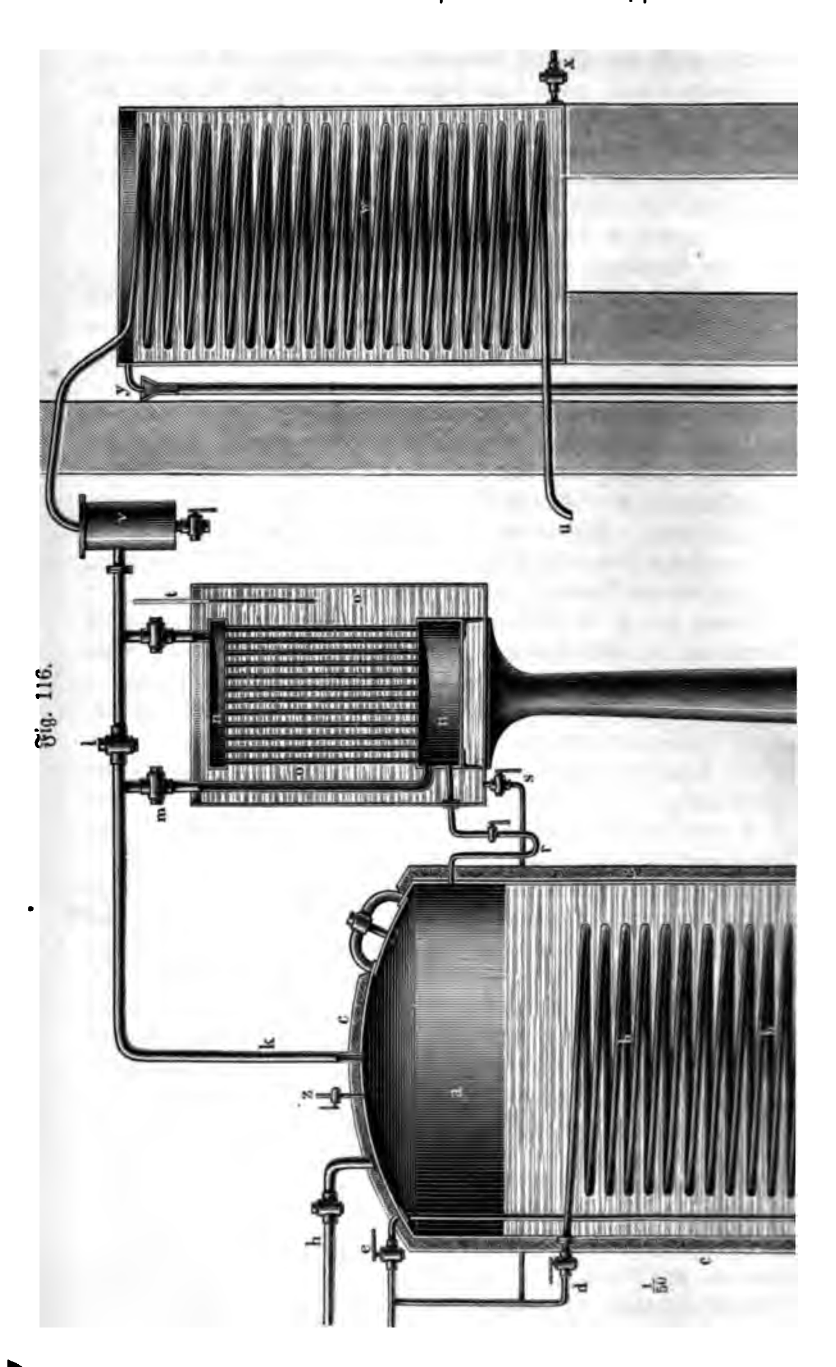
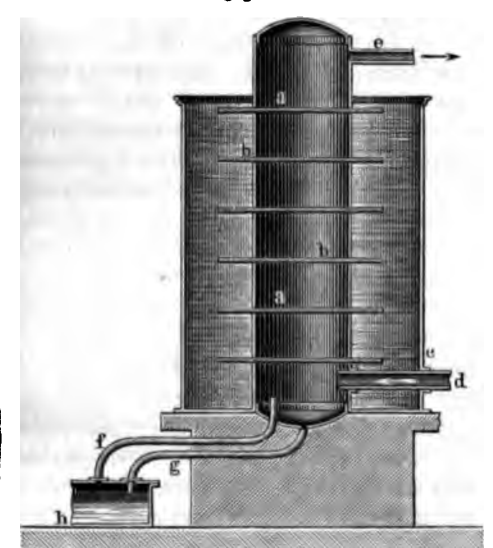


Fig. 116.

C. A. Burghardt[1]) wendet einen aus Röhrenstücken *a* (Fig. 117) aufgebauten inneren Cylinder an, mit durchlöcherten Scheideplatten *b* aus Drahtgewebe, welche breiter als der Cylinder sind und daher außen durch das Kühlwasser in dem äußeren Cylinder *c* abgekühlt werden. Die Dämpfe treten bei *d* ein und werden durch Verbindung mit einer Zugvorrichtung bei *e* durch den Apparat durchgesaugt. Die condensirte Flüssigkeit fließt durch *f* und *g* in die Vorlage *h*. Wenn dieser Condensator in horizontaler Stellung errichtet ist, so kann die sich zwischen den einzelnen Platten *b b* condensirende Flüssigkeit in verschiedenen Stadien der Reinheit abgezogen werden.

Fig. 117.



Ein anderer Condensator ist von L. und C. Steinmüller (D. R.-P. Nr. 31 238) construirt worden. Er besteht aus einer Anzahl von Röhren, welche in horizontaler Richtung parallel mit einander laufen und auf ihrer ganzen Länge durch eine Anzahl von Wasserstrahlen gekühlt werden.

Das Füllen der Dampfblasen geschieht entweder durch Einpumpen der chemisch gewaschenen Naphta mittelst einer Pumpe oder eines Luftdruckmontejus, oder auch von höher gelegenen Reservoirs aus, in welche jenes Product schon vorher gepumpt worden ist. Beim Einlaufen wird der (in Fig. 116 bei *z* sichtbare) Lufthahn geöffnet; statt desselben hat man wohl auch nur ein etwa 25 mm weites, durch einen Kork oder einen Schraubenstöpsel verschließbares Loch, welches zugleich zur Einführung eines eisernen Stabes dient, mit Hülfe dessen man den Flüssigkeitsstand in der Blase untersucht. Das Mannloch braucht nur in längeren Zeiträumen zur Inspection und Reinigung der Blase geöffnet zu werden.

Es ist allgemeine Regel, zuerst die flüchtigsten Producte in die Blase einzupumpen und mit Hülfe von indirectem Dampf abzuleiten, dann die schwerer flüchtigen einzupumpen und ebenso zu behandeln, und erst zuletzt directen Dampf anzuwenden. Wenn man nur zwei Producte in der Rohbenzolblase gewonnen hat (S. 384), verarbeitet man beide getrennt, nämlich das zweite gleich mit directem Dampfe, wozu man eine besondere Blase anwenden kann, welche nur auf directe Dampfeinströmung eingerichtet ist. Es soll aber hier zunächst die Destillation des ersten Productes beschrieben werden, wobei die Buchstaben sich sowohl auf Fig. 115 als auf Fig. 116 beziehen.

[1]) Soc. Chem. Ind. 1885, p. 475.

Man läßt den (indirecten) Dampf zuerst mit voller Oeffnung des Hahnes i in den Mantel oder die Schlange bei b treten. Sowie aber die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt ist und die Destillation beginnt, schließt man den Dampfhahn fast ganz und regulirt ihn dann in der Weise, daß die Destillation zwar ganz continuirlich, aber nicht allzu rasch oder gar stürmisch vor sich gehe; sonst wird nicht alles condensirt und man erleidet erheblichen Verlust, neben entsprechender Feuersgefahr. Anfangs kommt stets ein wenig Wasser mit, welches häufig das Benzol ganz milchig getrübt erscheinen läßt; doch verschwindet diese Trübung sehr bald, entweder schon in der Vorlage oder aber in den Vorrathsgefäßen, und man braucht sich daher nicht dabei aufzuhalten. Im späteren Stadium, wenn es nicht mehr mit indirectem Dampfe geht und man mit directem Dampfe abblasen muß, kommt selbstverständlich sehr viel Wasser mit hinüber. Man muß dasselbe natürlich abtrennen und bedient sich dazu recht zweckmäßig der in Fig. 118 gezeichneten Vorrichtung, welche zugleich eine letzte Reinigung der späteren Destillate durch verdünnte Natronlauge gestattet. Zwei oben offene Cylinder von Weißblech, *a* und *b*, 225 mm weit und 600 mm hoch, haben jeder am oberen Ende eine offene, mit Wasser zu füllende Rinne, in welche ein Blechdeckel eingesetzt wird. Sie sind durch die beiden Rohrstutzen *c* und *d* verbunden, welche durch die Ueberwurfsschraubenmutter *e* schnell verbunden oder getrennt werden können. *c* mündet offen 25 mm unter dem Rande von *a* ein; *d* biegt sich in *b* abwärts und endigt dicht über dem Boden gleichfalls offen. Vom Boden von *a* führt das Rohr *f* nach außen und abwärts in einen Wasserablauf; durch *g* kann man *f* abschließen. Aus *b* führt das Rohr *h* etwas unter dem Rande ab. *f* und *c* müssen genau in gleicher Höhe aus *a* austreten; *h* kann ebenso hoch oder etwas tiefer münden. Bei *i* ist das Ende der Kühlschlange angedeutet.

Fig. 118.



Vor dem Gebrauche wird *a* zu drei Vierteln mit Wasser gefüllt. Sobald aus *i* das Gemisch von Naphta und Wasser auszufließen beginnt, füllt sich *a* rasch bis zum Niveau von *c* und *f*, und sein Inhalt fließt nun aus diesen beiden Röhren ab; aber da sich Wasser und Naphta sofort scheiden, so wird oben aus *c* immer nur Naphta, von unten aus *f* immer nur Wasser ausfließen. Läge *f* tiefer als *c*, so würde sich ersteres ganz füllen und als Heber wirken, was durchaus nicht der Fall sein darf.. Für den Nothfall ist der Hahn *g* angebracht, der aber nie in Gebrauch kommen sollte.

Aus *c* läuft die Naphta nach dem Gefäße *b* über, füllt dieses und läuft durch *h* in die Vorlagen ab. Wenn die späteren Destillate erscheinen, gießt man *b* zur Hälfte mit verdünnter Natronlauge (1,100 specif. Gew.) voll, so daß die Naphta durch diese hindurch nach oben gehen muß; warum, werden wir später sehen.

Von **Vorlagen** braucht man mindestens zwei; dies genügt, wenn man die Destillate von ihnen weg gleich in größere Vorrathsbehälter laufen läßt oder pumpt. Manche Fabriken ziehen es vor, eine große Anzahl von kleinen Vorlagen anzu-

wenden, was die Trennung der Producte erleichtert. Statt sie als geschlossene Eisenkästen mit Mannlöchern anzulegen, ist es besser, für diese ganz rein und farblos zu haltenden Endproducte offene Gefäße mit lose schließenden Deckeln anzuwenden, welche man nach jeder Operation im Augenblicke inspiciren und reinigen kann. Weil hierbei Eisen zu schnell rosten und in dem mitkommenden Wasser rothen Schlamm absetzen würde, wählt man lieber hölzerne Kästen mit Zink- oder Bleiauskleidung, mit etwas nach vorn gesenktem Boden, von dessen tiefstem Punkte ein Hahn den ganzen Inhalt der Vorlage direct in die großen Vorrathsbehälter abzuziehen gestattet, wenn letztere tiefer liegen; anderenfalls führt dieser Hahn zu dem Saugrohr einer Pumpe oder einem Montejus.

Das in neuerer Zeit durchgängig eingeschlagene Verfahren zur Trennung der Destillate ist dieses. Man arbeitet zuerst, wie schon erwähnt, nur mit indirectem Dampfe aus dem Hahne *d* (Fig. 115 oder Fig. 116). Natürlich entweichen zuerst die flüchtigsten Producte; aber schon zu Anfang kommt neben dem Benzol ein wenig Toluol, später noch weit mehr, wie das bei der Destillation gemischter Flüssigkeiten nicht zu umgehen ist (S. 202). Da nun im Handel bestimmte Qualitäten von „Benzin“ oder „Benzol“ (d. i. im commerciellen Sinne, wie unten zu beschreiben) verlangt werden, so muß man ein Mittel anwenden, um diese so viel als möglich in reinem Zustande zu erhalten und nur wenig Zwischenproducte zu erzeugen, die nochmals durch die Fabrikation durchgehen müssen. Dieses Mittel ist das Princip der theilweisen Condensation der Dämpfe mit Hülfe eines erwärmten Condensators, unter Rückfluß des Verdichteten in die Blase, wie es schon Mansfield gethan hat, also eine Dephlegmation (welcher Ausdruck von der Spiritusrectification hergenommen ist). Hierzu dient der in dem Bottich *o* erwärmte Condensator *n n*. Man zwingt also, durch Schließung des Hahnes *l* und Oeffnung von *m*, die durch *h* ankommenden Dämpfe in *n* einzuströmen, während man mittelst des Dampfhahnes *s* das Wasser von *o* auf die hinreichende Temperatur erwärmt. Für sogenanntes 90procentiges Benzol[1]) sollte das Wasserbad etwa 60°, für 50procentiges Benzol 70 bis 80° warm sein; doch lassen sich diese Zahlen nicht absolut feststellen, und müssen bei jedem Apparat erst ausprobirt werden. Man hält die Temperatur in *o* möglichst constant. Das, was sich in *n* condensirt, fließt durch *r* stets nach der Blase *a* zurück; es wird dies wesentlich Toluol, mit nur wenig Benzol, sein. Manche Fabriken lassen es direct und continuirlich nach *a* einfließen (Fig. 116); andere schalten ein kleines Zwischengefäß ein (*q* Fig. 115, wo es durch die Gestalt des Condensators *n* räthlicher erscheint, den noch in *q* enthaltenen Dämpfen Eintritt in das Hauptdampfrohr zu gestatten); andere endlich lassen das Condensat aus *n* in eine besondere geschlossene Vorlage fließen, um es später für sich zu rectificiren. Was sich in *n* nicht condensirt hat, also Dämpfe von Benzol mit wenig Toluol, geht jetzt in das Hauptdampfrohr, von da in die Kühlschlange *w*, und das dort condensirte Benzol fließt durch *u* und die Separirungskästen, Fig. 118, in die Vorlage.

[1]) Obwohl weiter unten speciell darauf eingegangen werden wird, sei doch schon hier darauf hingewiesen, daß man unter 90procentigem und 50procentigem Benzol solches versteht, von welchem 90 resp. 50 Volumprocente bis 100° (nicht bis 80°) übergehen.

Nach einiger Zeit wird aus *u* fast gar nichts mehr kommen; jetzt muß man, um schwächere Benzole zu erhalten, die Temperatur in *o* steigern. Meist wird man, selbst wenn man reines Toluol machen will, noch mit Wasserfüllung in *o* arbeiten können, dann aber das Wasser zum Kochen erhitzen müssen. Wasser ist um so eher brauchbar, wenn man nur 30- oder 40 procentiges Benzol darstellen will, wie es die Regel ist. In den meisten Theerfabriken erstrebt man bei den weiteren Destillaten keine Trennung in reine Kohlenwasserstoffe und geht daher auch nicht mehr weiter in der Dephlegmirung. Wenn vielmehr aus der Kühlschlange *w* nichts mehr laufen will, so setzt man den Condensator *n* außer Thätigkeit, indem man den Hahn *m* schließt und *l* öffnet. Jetzt gehen alle Dämpfe direct nach *w* und werden dort condensirt, so daß man von Neuem eine reichliche Menge von Destillat bekommt. Nach und nach läßt dies wieder nach, und wenn man wenig oder nichts mehr hinüber bekommt, so stellt man den indirecten Dampf aus *d* ab, läßt durch Oeffnung von *e* directen Dampf aus den Löchern des Kreuzrohres *f* ausströmen und bekommt nun, selbst bei Dampf von nur $2^1/_2$ bis 3 Atmosphären, eine reichliche Destillation von Xylolen und Trymethylbenzolen, welche Gemische wir als Auflösungsnaphta und Brennnaphta kennen lernen werden. Xylole werden jedoch in neuerer Zeit auch in der Farbenfabrikation verwendet, und dann aus diesen Naphtasorten durch Savalle'sche Colonnenapparate (s. u.) abgeschieden.

Es fragt sich nun, nach welchen Principien die Trennung der Destillate, also die Fractionirung, stattfindet. Es scheint zwar am einfachsten, sich hierbei nach den Angaben eines Thermometers in der Blase, resp. im Dephlegmator, zu richten, aber da das erste Erforderniß das ist, Producte zu erhalten, welche gewissen Anforderungen des Handels entsprechen, und es nicht ganz leicht ist, dies mit dem Thermometer allein durchzusetzen, so muß man meist noch andere Kennzeichen zu Hülfe nehmen. Zunächst sei aber das Verfahren einer Fabrik beschrieben, welche eine Blase mit Kronenaufsatz besitzt und wesentlich nach dem Thermometer arbeitet. Man destillirt dort zwei Mal mit Dampf. Bei der ersten Destillation macht man folgende Fractionen:

1. Bis 103° (in der Blase), giebt 65- bis 70 procentiges Benzol.
2. 103 bis 110°, giebt 30 procentiges Benzol.
3. 110 bis 130°, giebt bei 100° nichts, bei 120° 60 Proc.
4. Ueber 130°, giebt Auflösungsnaphta.

Bei der zweiten Destillation wird wesentlich mit Hülfe der Dephlegmation gearbeitet. Wenn man die Fraction 1. der ersten Destillation rectificirt und den Dephlegmator bei 56° erhält, so erhält man in der Vorlage 90 procentiges Benzol; bei 80° aber bekommt man 50 procentiges Benzol. Das Thermometer in der Blase selbst zeigt, so lange 90 procentiges Benzol kommt, eine Temperatur von nicht über 100°. Wenn diese erreicht ist, läßt man die Fraction 2. der ersten Destillation zulaufen, läßt jetzt die Temperatur in der Blase bis 105° (im Dephlegmator auf 80°) steigen, wechselt die Vorlage und erhält nun 54 procentiges Benzol. Nun wechselt man wieder die Vorlage, läßt offenen Dampf in die Blase ein und fängt alles jetzt Destillirende als Auflösungsnaphta auf. Man könnte

ohne Schwierigkeit in diesem Apparate und nach dieser Methode auch reines Toluol machen, Xylol schon weniger gut.

Andere Fabriken richten sich gar nicht nach der Temperatur in der Blase, sondern reguliren (was auch sicherer scheint) wesentlich nur nach derjenigen in dem Dephlegmator. Es liegt auf der Hand, daß man nach einigen Versuchen mit seinem Apparate dahin kommen kann, wenn man die Vorbereitungsoperationen immer in gleicher Weise ausführt, es allein durch genaue Regulirung der Temperatur des Dephlegmators zu erreichen, daß z. B. alles überhaupt durch den letzteren gehende Destillat, wenn es zusammengemischt wird, 50procentiges Benzol ergiebt. Dann wird man erst die Vorlage wechseln, wenn nichts mehr durch den Dephlegmator passirt; ein zweites Mal, wenn indirecter Dampf gar nichts mehr auch mit Uebergehung des Dephlegmators liefert, und ein drittes Product wird man durch Destillation mit offenem Dampf erhalten.

Mit Sicherheit kann man sich übrigens doch nie auf diese Anzeichen verlassen, wenn man Producte von bestimmten Eigenschaften, wie sie im Handel verlangt werden, erzielen will, und man wird daher während der Operation öftere Probedestillationen im Laboratorium vornehmen müssen; manche Fabriken lassen überhaupt die Fractionirung ganz von diesen abhängen. Hierzu bedient man sich einer Glasretorte, oder noch besser eines sogenannten Fractionirkolbens mit Liebig'schem Kühler (Fig. 111, S. 370), wobei man als feste Punkte für die Fractionen nur 100 und 120°, für die späteren Destillate auch noch 130 und 160° annimmt.

In den meisten Fällen wird man wohl durch eine Destillationsanalyse der in der Dampfblase zu rectificirenden Charge oder sonst wie schon vorläufige Anhaltspunkte dafür haben, wie viel man von jeder Fraction erwarten könne. Die von Davis gegebenen Vorschriften und Tabellen (s. später) sollen vorher schon anzeigen, welches Volum von den verschiedenen Fractionen man abnehmen muß. Man nimmt dem entsprechend kurz, ehe man glaubt, daß es Zeit zum Umwechseln sei, eine Probe des Destillates, natürlich nicht von oben weg, sondern nach gutem Umrühren des ganzen Inhaltes der Vorlage. Gesetzt, man habe auf 90procentiges Benzol zu arbeiten, und die Probe ergebe, daß zufälliger Weise der Inhalt der Vorlage gerade 90 Proc. bei 100° abgiebt, so muß man sofort die Vorlage wechseln, da man nicht hoffen kann, daß bei Fortsetzung der Destillation dieselbe Stärke irgend längere Zeit bestehen bleiben werde. Man soll eigentlich das Destillat immer etwas stärker als nöthig machen, ehe man es in die Vorrathsbehälter pumpt, um ganz sicher zu gehen. Bevor es weggepumpt wird, mißt man seine Höhe in der Vorlage und notirt dann das (mit Hülfe einer Tabelle zu findende) Volumen und die Analyse dieser Portion. Sie ist nun noch gerade auf die richtige Stärke herabzustimmen, und das geschieht durch Zusatz einer berechneten Menge von dem Inhalte der nächsten Portion. Man wird diesen vielleicht zu 70 Proc. oder noch höher finden, und muß ihn dann auf die beiden Vorrathsgefäße für 90procentiges und 50procentiges Benzol vertheilen. Die Berechnung dafür geschieht in folgender Weise. Gesetzt, man habe aus der ersten Vorlage 600 Liter 95procentiges Benzol gepumpt und es finden sich in der zweiten 800 Liter von 75procentigem Benzol, so handelt es sich darum: wie viel muß

man aus der letzteren noch zu der ersteren pumpen, um ein Handelsproduct von 90 Proc. zu erreichen? Man macht dazu folgenden Ansatz:

$$600 \times 95 + x \times 75 = (600 + x)\,90$$
$$600\,(95 - 90) = x\,(90 - 75)$$
$$x = \frac{600 \times 5}{15} = 200.$$

Das heißt: Man muß zu den 600 Litern von 95 Proc. noch 200 Liter von 75 Proc. setzen und erhält dann 800 Liter von 90 Proc. Der Rest von 600 Liter 75 procentigem Benzol wird in den Vorrathsbehälter für 50 procentiges Benzol gepumpt und wiederum seine Quantität und Qualität genau angemerkt. Die dritte Vorlage finde man nun z. B. mit 720 Liter von 40 Proc. gefüllt. Man setzt jetzt an:

$$600 \times 75 + 720 \times 40 = (600 + 720)\,x$$
$$x = \frac{73\,800}{1320} = 55{,}9.$$

Das heißt: Wenn man den ganzen Inhalt der dritten Vorlage zu den 600 Litern von 75 Proc. pumpt, so erhält man immer noch ein zu starkes, nämlich 56 procentiges Benzol, welches mithin noch einen entsprechenden Zusatz von der nächstfolgenden Vorlage erhalten muß. Die gegebenen Beispiele werden aber genügen, um die Rechnung auch für diesen und ähnliche Fälle auszuführen. Häufig wird man es auch vorziehen, die Benzole in den Vorrathsbehältern etwas stärker zu lassen und erst im Augenblicke des Versendens abzuschwächen, wobei man aber darauf halten muß, dies immer mit der bei der Rectification zunächst darauf folgenden Fraction, nicht mit einer schwerer flüchtigen zu thun.

Gesetzt, daß man gar nicht auf 90 procentiges Benzol arbeiten wolle, so wird man alle eben beispielsweise erwähnten Destillate nach dem Behälter für 50 procentiges Benzol pumpen, indem man jedesmal Quantität und Qualität notirt. Wenn man dann die Producte aus der Zahl der Liter mit der Anzahl Procente nimmt, diese alle zusammen addirt und durch die Zahl aller Liter zusammengenommen dividirt, so wird man die Procentigkeit der Mischung finden. Allerdings ist die „Procentigkeit“ hier nur eine ganz scheinbare; ein 50 procentiges Benzol hat keine Analogie mit einer 50 procentigen Lösung irgend eines Salzes oder mit 50 procentigem Spiritus; aber eine lange Praxis hat gezeigt, daß Rechnungen wie die oben ausgeführten ganz zuverlässig sind, indem sie in der Regel sogar das Product etwas mindergrädig erscheinen lassen, als es wirklich ist. Dies ist ein Fehler, über welchen der Käufer sich nicht beschweren wird, und welchen auch der Fabrikant, wenn ihm daran liegt, leicht verbessern kann. Bei wichtigen Lieferungen wird man sich natürlich nicht auf die Rechnung allein verlassen, sondern die Mischung noch besonders prüfen.

Hohenhausen[1]) giebt folgende Beispiele. 500 Gallonen rohe Naphta von Yorkshire, welche vor der Verarbeitung zeigten:

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 74.

bei 110 120 130°
16 34 47 Proc.,

ergaben bei der Behandlung mit indirectem Dampf als erste Fraction 250 Gall. 40 procentiges Benzol, welches zeigte:

bei 95 100 110 120°
15 39 75 89 Proc.

Rohnaphta von Wigan ergab bei derselben Behandlung:

A. 500 Gall. Rohnaphta gaben

bei 110 120 130 140 150°
17 38 49 58 69 Proc.

durch indirecten Dampf 200 Gall.

bei 95 100 110 120°
14 38 73 89 Proc.

B. 500 Gall. Rohnaphta gaben

bei 110 120 130 140 150°
13 34 47 57 68 Proc.

durch indirecten Dampf 260 Gall.

bei 95 100 110 120°
15 40 74 90 Proc.

Solche Destillationsproben werden nur angestellt, so lange es sich um „Benzole“ (Benzine) im Sinne des Handels dreht. Man verlangt häufig 40 procentiges, sogar bisweilen 30 procentiges Benzol. Was nach diesen übergeht, ist jedenfalls größtentheils Toluol, und wird oft als solches (etwa 90 Proc. bis 120° übergehend) dargestellt. Als nächstes Hauptproduct wird aber zuweilen auch noch Carburirnaphta aufgefangen. Nach einer von verschiedenen englischen Gasanstalten angenommenen Vorschrift von Letheby soll solche Naphta bei 130° mindestens 70 Proc., bei 150° mindestens 90 Proc. abgeben und ein specifisches Gewicht von 0,850 bis 0,870 haben. In der Praxis braucht man nur auf den ersten Punkt zu achten, da die beiden anderen dann von selbst folgen. Augenscheinlich besteht dieses Product wesentlich aus Xylol. Das specifische Gewicht beweist, daß keine Verfälschung mit Petroleumessenz stattgefunden hat. Bei dem Uebergange von Benzol zu Carburirungsnaphta muß man nicht unterlassen, das zweite Scheidungsgefäß (*b* in Fig. 118, S. 390) zur Hälfte mit schwacher Natronlauge zu füllen. Wenn man keinen speciellen Absatz für dieses Product hat, so destillirt man es um und spaltet es in Benzol und Auflösungsnaphta.

Nach einer Tabelle in Wurtz' Dictionnaire de Chimie I, 1633, würde man in Frankreich etwas abweichend fractioniren. Nach ihm soll man als erste Hauptfraction die von 30 bis 150° siedenden Theeröle auffangen und diese zuerst in Kesseln von 2000 Liter Inhalt mit Dampf oder freiem Feuer in zwei Theile trennen. Man destillirt nämlich zwei Drittel ab und läßt das rückständige Drittel zu der zweiten Hauptfraction, dem zwischen 150 bis 200° siedenden Oele

(vgl. bei Leichtöl, S. 366), laufen. Die überdestillirten zwei Drittel werden mit Säure und Lauge behandelt und nach dem Waschen rectificirt. Hierbei erhält man folgende Fractionen:

a) Von 30 bis 70° siedend: Pentan, Hexan etc.,
b) „ 70 „ 110° „ Benzol und Toluol,
c) „ 110 „ 127° „ Benzin Nr. I zum Fleckenreinigen,
d) „ 127 „ 140° „ „ Nr. II „ „
e) Rückstand, kommt zur zweiten Hauptfraction.

So einfach und glatt, wie es hier hingestellt ist, kann man denn doch die Kohlenwasserstoffe nicht nach ihrer Flüchtigkeit trennen. In den mir bekannten Fabriken arbeitet man nirgends so.

Dasjenige, was auf die schwächsten Benzole, resp. auf Toluol, folgt, wird als Auflösungsnaphta (solvent naphta) aufgefangen, und manche Fabriken machen überhaupt keine weitere Fraction, sondern nehmen hierzu alles, was man auch mit directem Dampfe noch aus der Flüssigkeit austreiben kann. Der Name rührt daher, daß dieses Product von den Fabrikanten wasserdichter Zeuge zum Auflösen oder Aufquellen von Kautschuk gebraucht wird. Neuerdings findet es umfangreiche Anwendung bei der Reinigung des Anthracens (S. 265), und es dient auch als Fleckenwasser. Es besteht größtentheils aus Xylolen und Trimethylbenzolen, enthält aber jedenfalls auch noch weitere, nicht genauer bekannte Körper. Die englischen Kautschukfabrikanten verlangen, daß die Auflösungsnaphta völlig frei von Naphtalin sei, welches in den letzten Dampfdestillaten schon in geringer Menge auftritt. Man darf also dann nicht so weit gehen, sondern muß abbrechen, wenn das Product bei 150° (manche gestatten 160°) 90 Proc. abgiebt und sein specifisches Gewicht im Ganzen genommen nicht 0,875 bei 15° übersteigt. Dies wird eintreten, sobald das aus dem Kühlrohr fließende Destillat 0,880 bei 15° zeigt. Da Unterschiede in der Temperatur ganz bedeutende Irrungen in der Beurtheilung des specifischen Gewichts hervorbringen können, so darf man nicht unterlassen, dasselbe (etwa mit Hülfe der im Anhange enthaltenen Tabelle) auf die Normaltemperatur zu reduciren.

Wenn man an bestimmte Normen für die Auflösungsnaphta gebunden ist, und wenn man andererseits Absatz für Brennnaphta hat, so fängt man das letzte Destillat als solche auf. Man geht mit dem Destilliren so weit, bis das Destillat anfängt etwas gefärbt zu kommen, wo man dann den Dampf sofort absperrt und die Operation beendigt. Wenn aber die Reinigung vorher recht gut geschehen war, so bleibt das Destillat ungefärbt, und man muß sich dann an andere Anzeichen halten, um zu beurtheilen, wann man aufhören soll. Ein sehr charakteristisches und deutliches, aber subjectives Zeichen ist wiederum der Geruch; ein ferneres, ganz unzweideutiges, ist das specifische Gewicht. Wenn eine rinnende Probe 0,900 zeigt, muß man einhalten; die ganze Naphta wird dann 0,880 bis 0,887 zeigen. Ein weiteres Zeichen für die Güte der Naphta ist, daß sich beim Schütteln derselben kein stehenbleibender Schaum erzeugt, sondern nur perlende, opalisirende Bläschen, welche sofort wieder verschwinden. Ferner soll sie nicht

nach Naphtalin riechen und soll, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich wenigstens einige Tage farblos halten; dann wird sie dies im Dunkeln längere Zeit thun.

Uebrigens dauert die Destillation der 5 bis 8 Proc. Brennnaphta, welche man aus dem vereinigten ersten und zweiten Producte der Rohbenzolblase, d. i. deren Destillat bis 140°, bekommt, unverhältnißmäßig lange. Man zieht es daher oft vor, dieselbe gar nicht abzutreiben, sondern den nach Beendigung der Auflösungsnaphta bleibenden Blasenrückstand mit dem dritten Producte der Rohbenzolblase (S. 384), d. i. deren Destillat von 140 bis 170°, zu vereinigen, welches Product überhaupt nur mit offenem Dampfe rectificirt wird und nur Auflösungs- und Brennnaphta giebt.

Bei allen Destillationen mit offenem Dampfe hat die Ueberspritzbüchse (*v* in Fig. 116, S. 388) eine wesentliche Rolle zu spielen, um Färbung des Destillates zu verhüten; sie muß täglich mindestens einmal geleert werden. Auch die Natronlauge in *b* (Fig. 118, S. 390) muß täglich erneuert werden.

Man kann aus dem ersten und zweiten Producte zusammen erwarten: 60 bis 70 Proc. an 50procentigem Benzol, 20 bis 25 Proc. Carburir- und Auflösungsnaphta, 5 bis 8 Proc. Brennnaphta.

Das dritte Product giebt 25 bis 50 Proc. beste Naphta, 50 bis 25 Proc. Brennnaphta, 25 Proc. Blasenrückstand und Verlust. Der Rückstand sinkt meist schon in Wasser unter, wird aber doch besser noch einmal zu dem leichten Oele gegeben.

Weitaus die meisten Theerdestillationen stellen nur sogenanntes 90- oder 50procentiges Benzol, zuweilen auch 40procentiges Benzol, Auflösungs- und Brennnaphta dar. Nur ausnahmsweise, namentlich in den Farbenfabriken selbst, arbeitet man auf wirkliche Isolirung von Benzol, Toluol, Xylol rc. hin.

Eine weit vollkommenere Trennung der Kohlenwasserstoffe, als es die bisher beschriebenen Apparate gestatten, kann man allerdings mit Apparaten erreichen, welche das bei der Spiritusrectification längst durchgebildete Princip der Dephlegmation in ähnlicher gründlicher Weise wie dort durchführen. Wie wir S. 100 gesehen haben, ist dieses von Mansfield schon 1847 in bestimmtester Weise vorgeschlagen worden; aber es scheint, als ob Coupier der erste gewesen sei, welcher diese Idee (1863), freilich noch nicht in vollkommenster Weise, in die Praxis eingeführt und dadurch die fabrikmäßige Darstellung der einzelnen Kohlenwasserstoffe im Zustande fast vollkommener Reinheit erreicht hätte[1]). Sein Apparat ist in Fig. 119 (a. f. S.) im Maßstabe 1 : 50 abgebildet. *A* bedeutet das untere Reservoir (die eigentliche Blase), an welcher das links eintretende (im Innern eine Schlange bildende) Dampfheizungsrohr, das Mannloch und der Entleerungshahn sichtbar sind. *B* ist die Oeffnung zur Speisung mit Rohbenzol. Auf der Blase erhebt sich die gußeiserne Rectificationscolonne (Kronenaufsatz) *N*, deren Einzelheiten aus den folgenden Figuren ersichtlich sein werden. Das Thermometer *t* gehört zur Regulirung des Processes. Der in die Dampfspirale von *A* mit etwa zwei Atmosphären Druck (oder mehr, wenn man höher siedende Oele

[1]) Bull. de Soc. ind. de Mulhouse 1866, p. 260; Dingl. Journ. 181, 385.

rectificirt) einströmende Wasserdampf bringt das in A enthaltene Gemisch v
Kohlenwasserstoffen zum Sieden. Schon in der Colonne N werden die schwer
flüchtigen Dämpfe durch Luftkühlung verdichtet und fließen in die Blase A zur

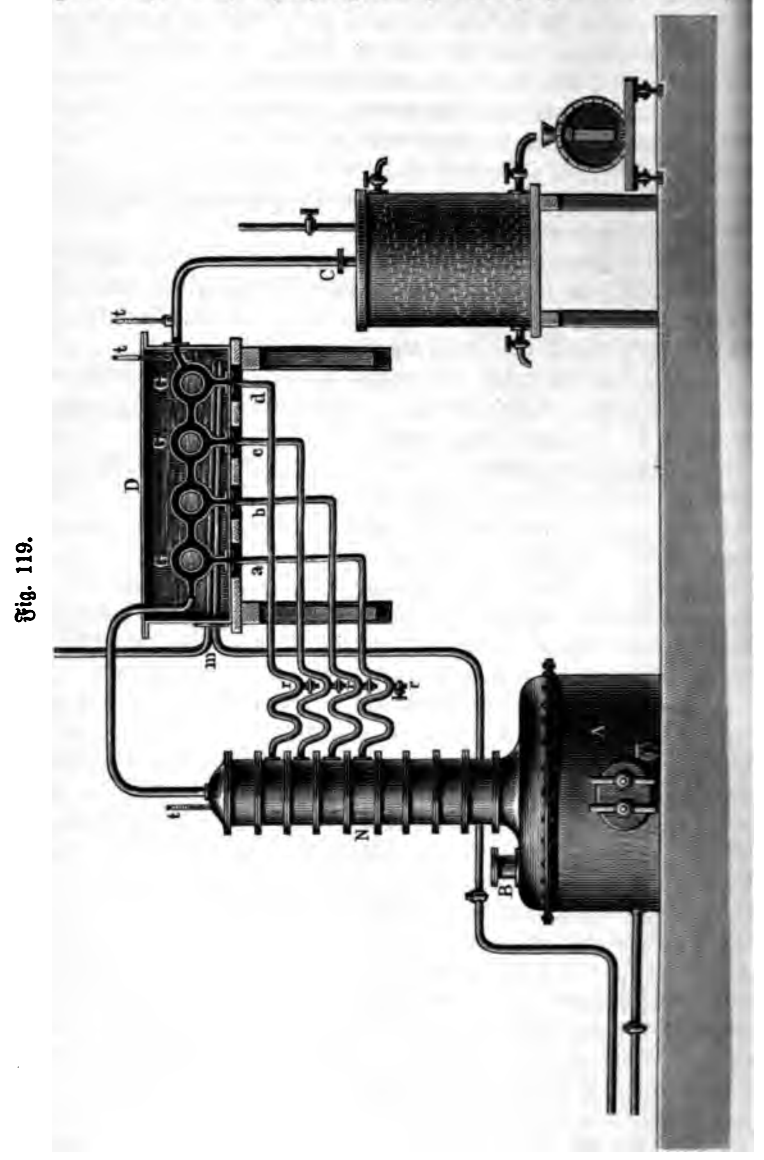
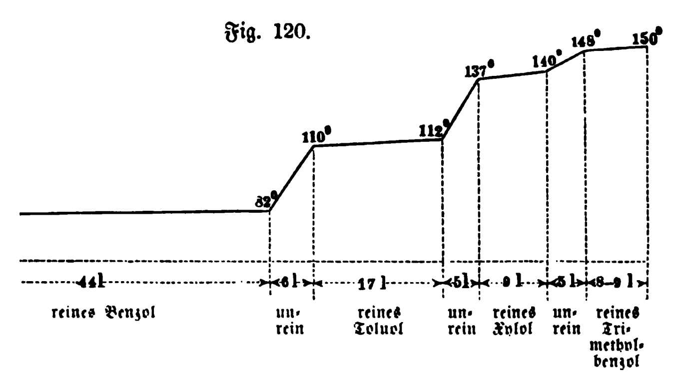


Fig. 119.

Die leichter flüchtigen Dämpfe gelangen jetzt in den Trog D, in welchem sie
einer solchen Temperatur erhalten werden, daß der niedrigst siedende Koh
wasserstoff des Gemisches noch dampfförmig bleibt, während alles höher Sied

nd ebenfalls in die Blase zurückfließen muß. Dies geschieht, indem
ı ringförmigen Raum der neben einander liegenden Condensatoren
in welchem sie inwendig und auswendig, also auf großer Ober-
in D enthaltenen Flüssigkeit bespült werden. Wenn man nur
luol in reinem Zustande abscheiden will, genügt es, das Gefäß D
füllen; denn für das bei 80,5° siedende Benzol soll die Temperatur
l der Dampfschlange m und des Thermometers t) auf 60 bis 70°
, und für das bei 111° siedende Toluol genügt eine Temperatur
ill man aber auf Xylol oder gar auf Trimethylbenzole arbeiten, so
it einer Lösung von Ammoniumnitrat (Siedepunkt 164°) oder mit
[1]). Was sich nun in den Ringcondensatoren $G\,G$ verdichtet, läuft
n a, b, c, d, deren Biegungen den Eintritt von Dämpfen aus N
ern, nach N zurück, und zwar sieht man, daß die zuerst condensirte
:r oben in der Colonne eintritt, als die später condensirte. Die
ı zur Entnahme von Proben und Controle der Operation. Die aus

Fig. 120.



densator austretenden Dämpfe gelangen in die Kühlschlange C, wo
verdichtet werden. Wenn man also ein Rohbenzol destillirt, so wird
Wasser in D auf 60 bis 70° erhalten. Sobald aus der Kühl-
Benzol mehr ausfließt, wechselt man die Vorlage und läßt die
D auf 100° steigen. Zuerst bekommt man ein wenig eines Ge-
ber kommt reines Toluol, wobei man freilich in A Dampf von
en Spannung anwenden muß. Wenn auch dieses aufhört, stellt
ı die Destillation; wenn man aber will, kann man auch Xylole
enzole im reinen Zustande auf ähnliche Weise isoliren. Coupier
henbe graphische Darstellung (Fig. 120) die Menge der Haupt-
oducte verdeutlicht, welche man mittelst eines Apparates aus
von 62 bis 150° siedenden Rohbenzols (d. i. etwa 50 procentiges
vöhnlicher Handelsbezeichnung) gewinnen kann.
lproducte (in den steil aufsteigenden Theilen der Temperaturlinien)
iem für sich fractionirt.

[1]) raucht man dann in dem Schlangenrohr der Blase A Dampf von
ären Spannung und arbeitet nicht gern auf diesem Wege.

rectificirt) einströmende Wasserdampf bringt das in *A* enthaltene Gemisch von Kohlenwasserstoffen zum Sieden. Schon in der Colonne *N* werden die schwerer flüchtigen Dämpfe durch Luftkühlung verdichtet und fließen in die Blase *A* zurück

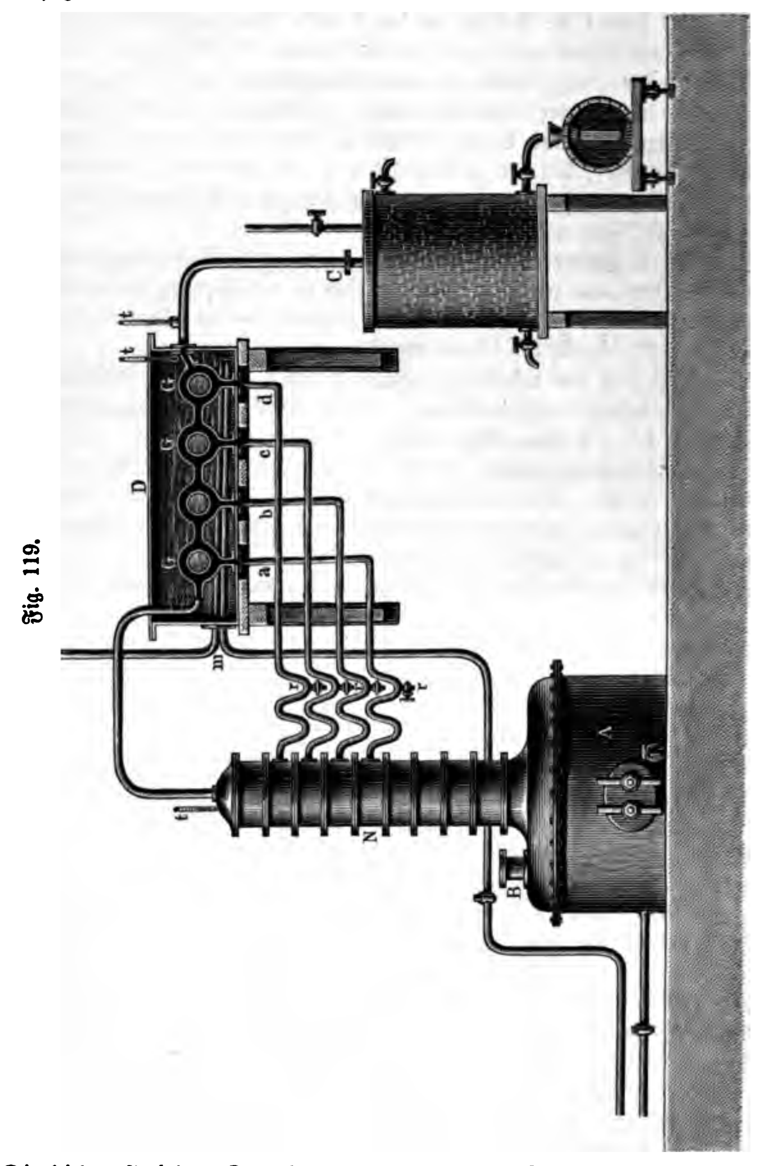
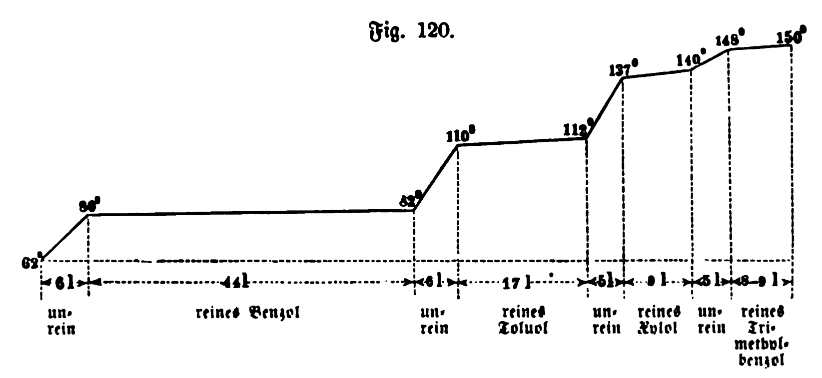


Fig. 119.

Die leichter flüchtigen Dämpfe gelangen jetzt in den Trog *D*, in welchem sie auf einer solchen Temperatur erhalten werden, daß der niedrigst siedende Kohlenwasserstoff des Gemisches noch dampfförmig bleibt, während alles höher Siedende

sich verdichten und ebenfalls in die Blase zurückfließen muß. Dies geschieht, indem die Dämpfe den ringförmigen Raum der neben einander liegenden Condensatoren durchstreichen, in welchem sie inwendig und auswendig, also auf großer Oberfläche, von der in *D* enthaltenen Flüssigkeit bespült werden. Wenn man nur Benzol und Toluol in reinem Zustande abscheiden will, genügt es, das Gefäß *D* mit Wasser zu füllen; denn für das bei 80,5° siedende Benzol soll die Temperatur in *D* (vermittelst der Dampfschlange *m* und des Thermometers *t*) auf 60 bis 70° erhalten werden, und für das bei 111° siedende Toluol genügt eine Temperatur von 100°. Will man aber auf Xylol oder gar auf Trimethylbenzole arbeiten, so muß man *D* mit einer Lösung von Ammoniumnitrat (Siedepunkt 164°) oder mit Paraffin füllen [1]). Was sich nun in den Ringcondensatoren *G G* verdichtet, läuft durch die Röhren *a, b, c, d*, deren Biegungen den Eintritt von Dämpfen aus *N* in *G G* verhindern, nach *N* zurück, und zwar sieht man, daß die zuerst condensirte Flüssigkeit weiter oben in der Colonne eintritt, als die später condensirte. Die Hähne *r r* dienen zur Entnahme von Proben und Controle der Operation. Die aus

Fig. 120.



dem letzten Condensator austretenden Dämpfe gelangen in die Kühlschlange *C*, wo sie vollkommen verdichtet werden. Wenn man also ein Rohbenzol destillirt, so wird man zuerst das Wasser in *D* auf 60 bis 70° erhalten. Sobald aus der Kühlschlange *C* kein Benzol mehr ausfließt, wechselt man die Vorlage und läßt die Temperatur in *D* auf 100° steigen. Zuerst bekommt man ein wenig eines Gemisches, bald aber kommt reines Toluol, wobei man freilich in *A* Dampf von $3^1/_2$ Atmosphären Spannung anwenden muß. Wenn auch dieses aufhört, stellt man gewöhnlich die Destillation; wenn man aber will, kann man auch Xylole und Trimethylbenzole im reinen Zustande auf ähnliche Weise isoliren. Coupier hat durch vorstehende graphische Darstellung (Fig. 120) die Menge der Haupt- und Zwischenproducte verdeutlicht, welche man mittelst eines Apparates aus 100 Liter eines von 62 bis 150° siedenden Rohbenzols (d. i. etwa 50 procentiges Benzol nach gewöhnlicher Handelsbezeichnung) gewinnen kann.

Die Mittelproducte (in den steil aufsteigenden Theilen der Temperaturlinien) werden von Neuem für sich fractionirt.

---

[1]) Hierfür braucht man dann in dem Schlangenrohr der Blase *A* Dampf von 6 bis 7 Atmosphären Spannung und arbeitet nicht gern auf diesem Wege.

Man bekommt also neben 44 Thln. reinem Benzol und 17 Thln. reinem Toluol noch

a) 6 Proc. Vorlauf, zum Theil Schwefelkohlenstoff, Olefine ꝛc., welche man nur wenig verwenden kann, und meist wohl der Auflösungsnaphta (dem „Fleckenwasser") zusetzt.

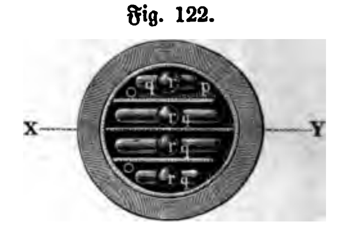
b) 6 Proc. eines Zwischenproductes zwischen Benzol und Toluol, das zur Rectification zurückgeht.

c) Circa 27 Proc. höhersiedende Producte, welche früher gar nicht mehr getrennt wurden und gleich zum Fleckenwasser gingen, aus denen aber jetzt das Xylol (9 Proc.) öfters abgeschieden wird.

Fig. 121 und 122 zeigen den Durchschnitt und Grundriß der einzelnen Becken der Rectificationscolonne N (Fig. 119) im Maßstabe 1:25. Die Dämpfe steigen in den Röhren q auf, werden aber durch die Kappen r am ungehinderten Aufsteigen gehindert und müssen sich durch deren Löcher und die darüber stehende Flüssigkeit ihren Weg bahnen. Letztere, bestehend aus dem durch die Luftkühlung condensirten Theile des Dampfgemenges, läuft durch die Ueberlaufsröhrchen s allmälig von einer Platte auf die andere. Die abwechselnd stehenden Scheidewände (chicanes) $p\,p$ zwingen das Gas und die Flüssigkeit, möglichst lange in Berührung mit einander zu bleiben, wodurch einerseits aus dem Gase die weniger flüchtigen Bestandtheile flüssig niedergeschlagen, andererseits aus der Flüssigkeit durch die Hitze des Gases die leichtest flüchtigen Bestandtheile dampfförmig mit weggeführt werden. Gerade die oftmalige Wiederholung dieses Processes in den 9 oder 10 Becken der Colonne macht die Fractionirung zu einer viel gründlicheren, als es selbst mehrfache Rectificationen ohne dieselbe gethan haben würden.

Fig. 121.

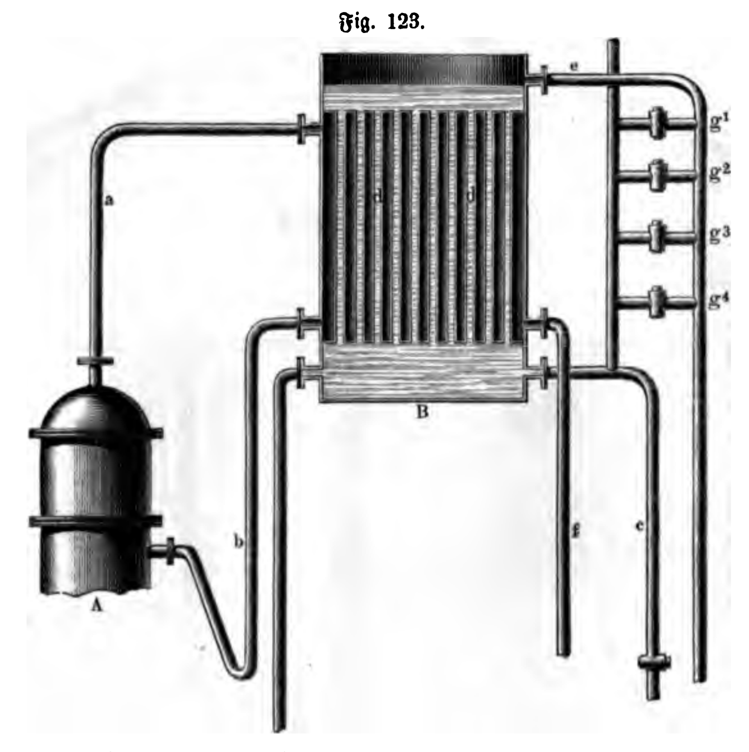
Fig. 122.



Der „Analyseur" in Coupier's Apparat ($G\,G$, Fig. 123) läßt sich unzweifelhaft durch wirksamere Vorrichtungen ersetzen. Dies geschieht in Beble's Blase, wo der „Benzol-Rectificator" aus vier großen, von Wasser umgebenen Kupfercylindern besteht, während der „Toluol-Rectificator" dem in unserer Fig. 116 (S. 388) bei $n\,o$ gezeigten ähnelt, und durch Fig. 123 noch deutlicher versinnlicht ist. Die Dämpfe gehen aus der Rectificationscolonne A durch das Rohr a in den Analysator B (1,8 × 0,6 m) und die condensirte Flüssigkeit läuft durch b nach A zurück, während die nicht condensirten Dämpfe durch f in eine Kühlschlange oder einen Condensator von beliebiger anderer Form gehen. Das Gefäß B ist durch zwei Scheidewände in drei Theile getheilt. Die Scheidewände sind durch 60 Kupferröhren $d\,d$ von 30 mm Durchmesser verbunden. Durch c fließt Wasser in den unteren Theil von B, dann durch $d\,d$ in den oberen

Theil und durch *e* weg. Wenn aus *f* sehr wenig mehr fortgeht, so sperrt man den Wasserzufluß durch *c* ab und läßt den Inhalt von *B* den Siedepunkt erreichen, was durch die Hitze der von *A* kommenden Dämpfe bewirkt wird. In diesem Stadium geht hauptsächlich Toluol über. Wenn auch dieses aufhört zu fließen, so läßt man das Niveau des Wassers in *B* dadurch sinken, daß man hinter einander die Hähne g^1, g^2, g^3 und g^4 öffnet, so daß schließlich *B* ganz und gar mit Wasserdampf im Innern der Röhren *dd* und mit den Dämpfen von Kohlenwasserstoffen

Fig. 123.



in den Zwischenräumen um diese herum erfüllt ist. In diesem Stadium geht fast reines Xylol über.

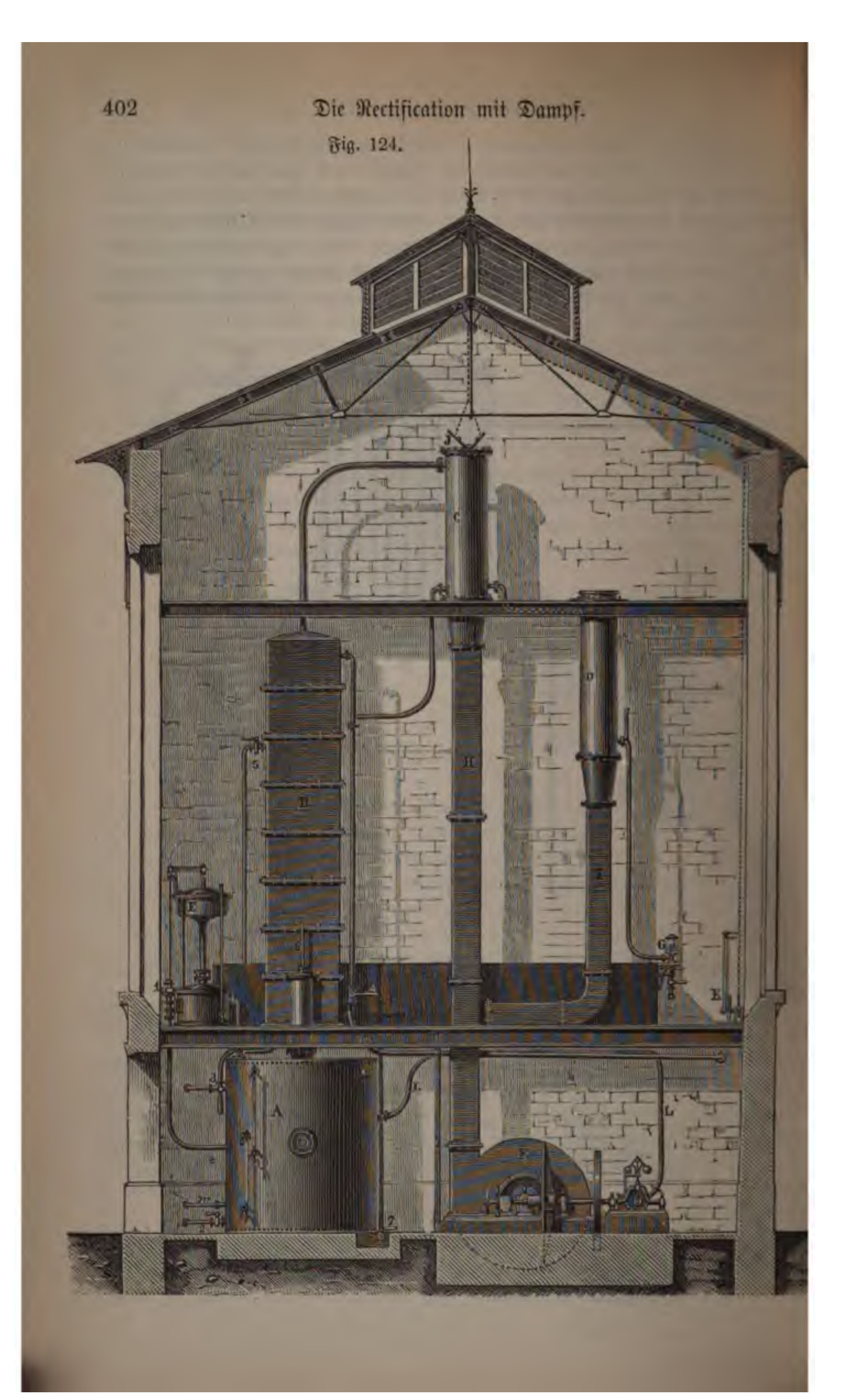
Egrot's Apparat, welcher von Hohenhausen[1]) erwähnt wird, ist von dem Coupier'schen in keinem wesentlichen Theile verschieden.

Die Rectificationsapparate der Firma D. Savalle fils zu Paris genießen eines ausgezeichneten Rufes gerade auch für die Theerkohlenwasserstoffe und werden in Deutschland viel angewendet, auch in den Theerdestillationen selbst, wo man nicht auf die reinen Kohlenwasserstoffe, sondern auch auf 90- oder 50procentiges Benzol rc. arbeitet. Der Apparat (Fig. 124 a. f. S.) sei hier nach der von R. Meyer[2]) gegebenen Beschreibung und Abbildung wiedergegeben.

---

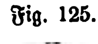
[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 76. [2]) Bolley-Birnbaum, Handb. d. chem. Technologie, 5, 542 ff.

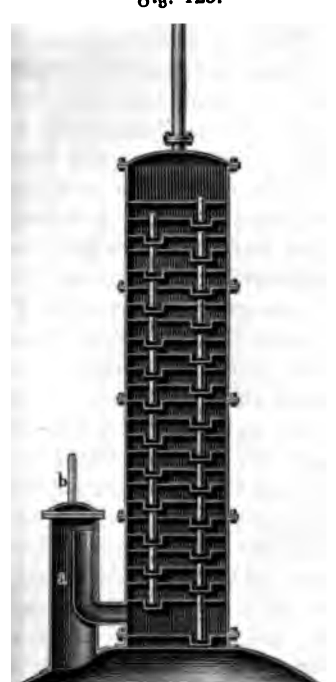
Fig. 124.



Bei Savalle's ursprünglichem Apparat wird die Condensation ganz und gar durch einen Luftstrom bewirkt, dessen Stärke durch ein Register regulirt wird; ferner enthält er die von derselben Firma schon früher bei der Spiritusrectification angewendeten Vorrichtungen zur Regulirung des Dampfdruckes und zur Controle der Destillationsgeschwindigkeit. Bei den für Benzolrectification bestimmten Apparaten hat man jedoch die Luftkühlung allenthalben durch Wasserkühlung ersetzen müssen, was mir auch von Häussermann (Priv.-Mitth.) bestätigt wird.

In Fig. 124 ist *A* die durch eine Dampfschlange geheizte Blase, *B* die rechtwinklige Colonne zur ersten Condensation, *C* der Luftcondensator zur zweiten Condensation der höher siedenden Kohlenwasserstoffe, welche nicht in das Destillat gelangen sollen, *D* der Luftkühler, in welchem sich das Destillat verdichtet und abkühlt. Die nöthige Luft wird durch den Ventilator *F* zugeführt, dem Condensator *C* durch *II*, dem Kühler *D* durch *I*. *J* ist das Register, durch welches der Luftstrom im Condensator mittelst einer Kette und eines graduirten Hebels *K* regulirt wird. Die in *D* condensirte Flüssigkeit muß dann den Prober *G* passiren, in welchem der Gang der Destillation controlirt wird. *E* ist der Druckregulator, um während der ganzen Destillation einen constanten Druck im Apparate zu erhalten. *L* die den Ventilator treibende Dampfmaschine, *1* Dampfventil des Regulators, *2* Condensationswasserabfluß der Heizschlange, *3* Rückflußhahn der Colonne, *4* Reinigungshahn der Colonne, *5* Entleerungshahn des oberen Theiles der Colonne, *6* Thermometer, *7* Hahn für die Entleerung und Beschickung der Blase.


Fig. 125.



Die innere Einrichtung der Colonne zeigt Fig. 125. Die Dämpfe treten in dieselbe durch den cylindrischen Behälter *a*, welcher durch eine verticale Scheidewand der Höhe nach getheilt und mit einem Thermometer *b* versehen ist. Die Colonne ist durch horizontale, vielfach durchlöcherte Scheidewände in mehrere Kammern getheilt. In jede Scheidewand ist ein verticales Ueberlaufrohr eingesetzt, welches theilweise in eine entsprechende Vertiefung der darunter liegenden Platte eingesenkt ist; diese Ueberlaufröhren sind abwechselnd an der einen und der anderen Seite angeordnet. Die vom Condensator zurückfließenden, höher siedenden Producte passiren also allmälig sämmtliche Kammern der Colonne und gelangen schließlich in die Blase zurück. Die Durchbohrung der Platten ist so berechnet, daß der aufsteigende Dampfstrom die Flüssigkeit hindert, durch die Löcher hindurch zu fallen, und daher immer eine Flüssigkeitsschicht von 4 bis 5 cm Höhe (entsprechend den Mündungen der Ueberlaufröhren) auf den Scheidewänden zurückbleibt, welche die Dämpfe durchstreichen müssen,

nachdem sie die Löcher passirt haben. Dies begünstigt die Condensation der höher siedenden Producte bedeutend.

Fig. 126 stellt den Prober dar. Aus dem Kühler gelangt das Destillat zunächst in den ringförmigen Zwischenraum zwischen der Röhre C und der innerhalb derselben befindlichen engeren Röhre F. Diese ragt mit ihrem oberen, graduirten Theile in die Glasglocke E und hat bei F eine kleine Oeffnung. Der Zwischenraum zwischen den Röhren C und F ist mit der Glocke E in Communication. Ist nun der Zufluß des Destillates ein solcher, daß letzteres bei dem im Apparate herrschenden Druck durch F abfließen kann, so wird die Flüssigkeit nicht über die Höhe dieser Oeffnung steigen. Ist aber die Zuflußgeschwindigkeit eine größere, so wird die Flüssigkeit aus dem ringförmigen Raume zwischen C und F in die Glocke E steigen. Hierdurch aber entsteht ein hydraulischer Druck, welcher zur Folge hat, daß das Destillat durch die Oeffnung bei F schneller abfließt, als es ohne dies der Fall sein würde. So wird sich ein Gleichgewichtszustand herstellen, und man sieht ein, daß die Höhe der Flüssigkeitssäule in der Glocke E, welche man an der auf der Röhre F angebrachten Theilung ablesen kann, von der Zuflußgeschwindigkeit des Destillates abhängt. Man kann also umgekehrt auch aus der ersteren auf die letztere schließen. Die Größe der Oeffnung von F muß natürlich bei der Ingangsetzung des Apparates ein für alle Male regulirt werden. Die Theilung auf der Röhre F ist derart, daß sie gleich die Flüssigkeitsmenge angiebt, welche in der Stunde den Apparat passirt, so daß ein Blick auf dieselbe genügt, um sich zu überzeugen, ob der Apparat das richtige Quantum per Stunde liefert, also ordnungsmäßig functionirt oder nicht. D ist ein Hahn, um Proben zu nehmen.

Fig. 126.

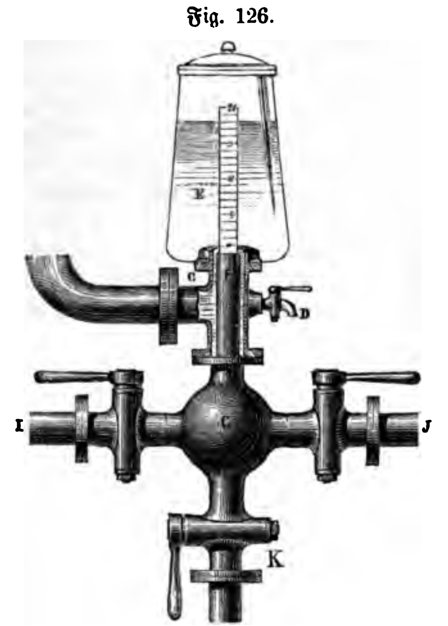


Fig. 127 zeigt die Einrichtung des Druckregulators. Derselbe besteht aus zwei über einander stehenden Gefäßen, welche durch eine Steigröhre B in Verbindung gesetzt sind. Das untere Gefäß A ist zum Theil mit Wasser gefüllt: es steht durch die Röhre F mit dem Rectificationsapparate in Verbindung. In dem oberen befindet sich ein Schwimmer C, welcher durch den Hebel D auf das in E befindliche Kegelventil wirken kann. Dieses steht einerseits mit dem Dampfkessel, andererseits mit der die Blase heizenden Schlange in Verbindung. Sobald nun in dem Destillirapparate ein Druck entsteht, wird das Wasser in der Röhre B steigen, und zwar, wenn der Druck eine gewisse Grenze erreicht hat, so weit in

das obere Gefäß hinein, daß der Schwimmer *C* gehoben wird. Hierdurch wird das Ventil *E* niedergedrückt und der Dampfzufluß beschränkt. Sollte durch irgend einen Zufall — Verstopfung — der Druck in der Blase sehr hoch steigen, so

Fig. 127.

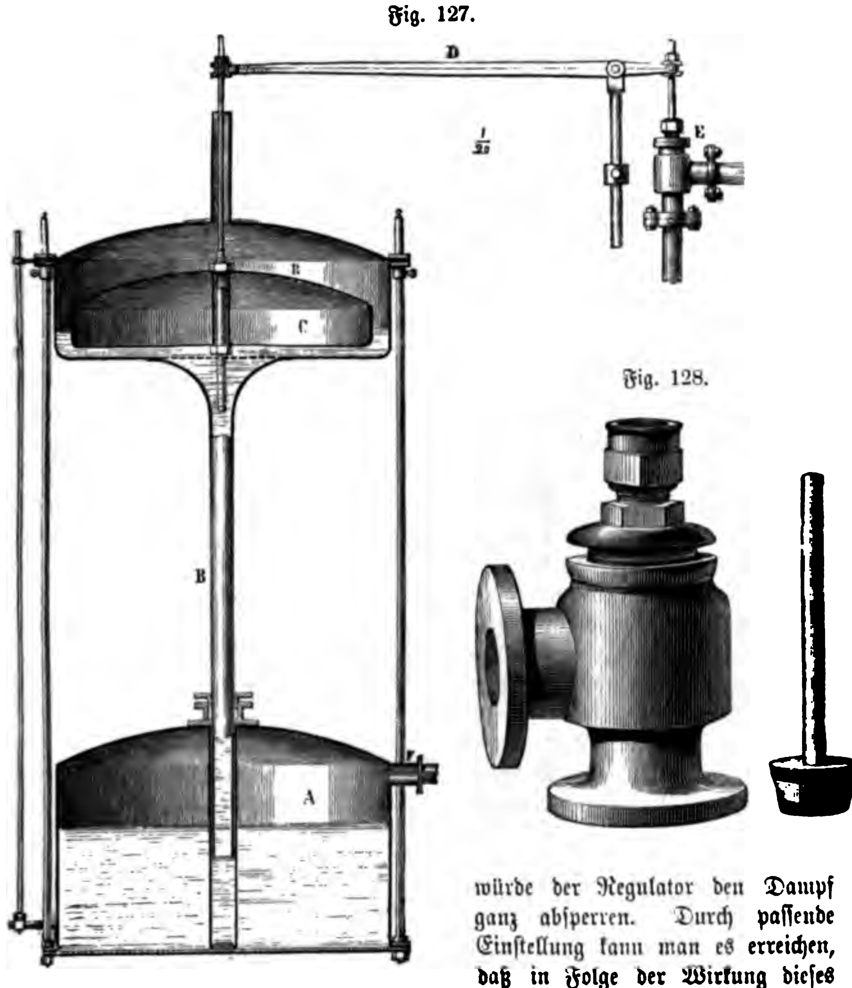


Fig. 128.

würde der Regulator den Dampf ganz absperren. Durch passende Einstellung kann man es erreichen, daß in Folge der Wirkung dieses Regulators ein gewisser Druck nicht überschritten wird, was einestheils für die Gewinnung eines constanten Productes, anderentheils für die Verhütung von Unglücksfällen von Wichtigkeit ist.

Fig. 128 stellt das durch den Regulator bewegte Dampfventil dar [1]).

[1]) Näheres über die Savalle'schen Apparate für Spiritusdestillation und Rectification findet sich im Bulletin de la Soc. d'Encour. 1876, p. 657 (Dingl. Journ. **223**, 615) und in der Schrift von Désiré Savalle: Appareils et procédés nouveaux de distillation (Paris 1876, G. Masson, 223 S. mit 48 Figuren).

Vermöge dieser Construction der Maischcolonne unterliegt die in Form eines sehr langen Bandes darin befindliche Maische derart der Entgeistung durch die im untersten Theile von B bei o mittelst kupferner Dampfschlange zugeführten und nach oben wirkenden Dämpfe, daß die Wärme, welche das unterste Stück dieses Bandes entgeistet, immer wieder benutzt wird, um ein darüber liegendes Bandstück weiter zu entgeisten, ohne daß eine Vermischung benachbarter Bandstücke eintritt. Dies hat zur Folge, daß die Entgeistung erstens außerordentlich vollkommen, und zweitens unter Aufwand von verhältnißmäßig nur sehr wenig Wärme (Dampf) vor sich geht.

Aus dem untersten Theile der Maischcolonne B tritt die vollkommen entgeistete Maische als Schlempe in den Vorwärmer, passirt die Kammern b, b desselben unter Abgabe einer bedeutenden Menge Wärme an die in den zwischenliegenden Maischkammern a, a befindliche, demnächst zu entgeistende, kalte Maische und fließt erhöht aus dem Schlempeabflußrohre J bei K continuirlich ab. Die

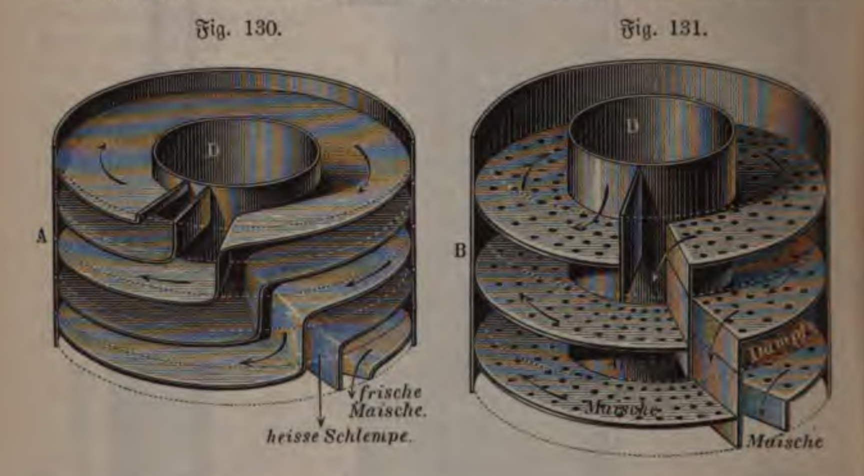


Fig. 130. Fig. 131.

Kammern a, a und b, b des Vorwärmers haben geneigten Boden, Maische sowohl wie Schlempe passiren ihn von oben nach unten; es können sich daher in den Kammern keine Ablagerungen bilden, Stücke, Treber, Besenreiser ꝛc. gehen vielmehr mit in den Untersatz c, welcher dieselben, als erweiterter Sack wirkend, zurückhält; alle zwei bis drei Monate entfernt man dieselben unter Oeffnen der Raumlöcher am Untersatze.

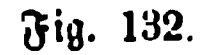
Der über den Einsätzen von B durch einfache Ringe gebildete Raum E dient als Steigraum. Der Apparat steht beim Betriebe bis zum Maischstandglase n voll Maische.

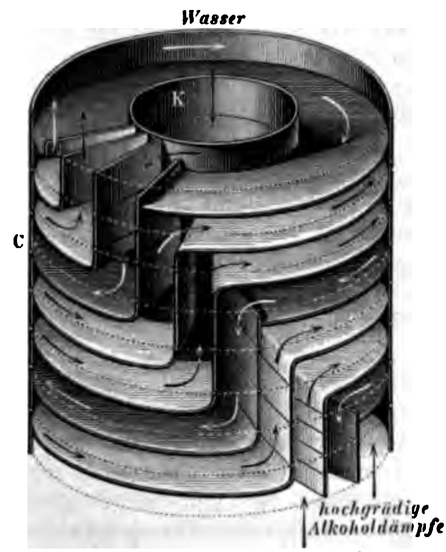
Die aus der Maische sich entbindenden alkoholhaltigen Dämpfe steigen behufs Verstärkung in den Rectificator C über; derselbe besteht aus einer Anzahl von Gußeisenstücken, welche derartig zusammengestellt sind, daß eine Reihe von Kammern gebildet wird, die theils als Passage für die aus der Maischcolonne B aufsteigenden Dämpfe dienen, theils die Aufnahme von Kühlwasser bezwecken,

welches den Dämpfen ihren Wärmeüberschuß benimmt und den Vorgang der Rectification vermittelt.

Die erstarkten Dämpfe gehen bei F in den Spirituskühler zur Verdichtung über, während das im Rectificator gebildete Pflegma sich auf den Böden der resp. Kammern sammelt und, soweit es nicht wieder durch den Proceß der Rectification verdampft wird, auf den Böden zurückfließend durch ein innen liegendes Rohr in die Maischcolonne zurücktritt.

Fig. 132.





Das Kühlwasser nimmt bei i seinen Weg in den Rectificator, passirt denselben auf langem Wege und fließt bei h heiß ab. Zweckmäßig ist es, dies Kühlwasser erst vorher im Spirituskühler wirken zu lassen, so daß dasselbe bei s in den Kühler S tritt, denselben passirt und dann durch das Rohr t bei i in den Rectificator einfließt.

Der empfindliche Prober T giebt leicht und sicher Gewißheit darüber, ob die Entgeistung der Maische vollkommen ist oder nicht.

Als besondere Vorzüge dieser Apparate heben die Erfinder hervor:

1. ihren außerordentlich geringen Wärme- (Dampf-) Verbrauch,
2. ihren ebenso geringen Kühlwasserverbrauch,
3. ihre leichte Führung,
4. vollkommenste Entgeistung,
5. große Haltbarkeit; diese gußeisernen Apparate haben etwa die doppelte Dauer, wie kupferne Apparate,
6. ihre Billigkeit, speciell auch in Bezug auf Montage, die in wenigen Tagen zu bewerkstelligen ist.

Fig. 129 zeigt eine äußere Ansicht des ganzen Apparates. Fig. 130 einen in größerem Maßstabe gehaltenen Schnitt durch den untersten Theil (den Vorwärmer), Fig. 131 einen solchen durch den mittleren Theil (die Maischcolonne), Fig. 132 einen solchen durch den obersten Theil (den Rectificator).

Besonders gereinigtes Benzol wird in einigen Theerdestillationen und Anilinfabriken dadurch gemacht, daß man einmal rectificirtes Benzol nochmals mit Schwefelsäure wäscht und es noch einmal durch den Savalle'schen oder einen ähnlichen Apparat hindurchgehen läßt. Es sollte jetzt innerhalb 0,3° destilliren und sich beim Schütteln mit Schwefelsäure gar nicht mehr färben.

Fast völlig reines Benzol findet sich jetzt im Handel, zuweilen unter dem Namen: Benzol für Blau. Es destillirt innerhalb 0,5° und erstarrt in der Kälte zu einer weißen, krystallinischen Masse. Selbst dieser Artikel enthält noch ganz kleine Mengen von „neutralen" Oelen, d. h. solchen, welche sich nicht nitrificiren lassen (Fett-Kohlenwasserstoffe) und ein wenig Thiophen, wie es die Isatin-Reaction nachweist (S. 103).

Chemisch reines Benzol, nach der Bezeichnungsweise des Handels, wird gemacht, indem man den zwischen 80 und 82° siedenden Artikel in einer Kältemischung ausfrieren läßt und die Krystalle von der Mutterlauge durch Pressen oder Ausschleudern trennt. Selbst dann enthält das Benzol noch Thiophen, und muß zur Entfernung desselben mit immer erneuerten Mengen concentrirter Schwefelsäure geschüttelt werden, bis es aufhört, die blaue Reaction mit Isatin zu geben. Nach Willgerodt[1]) soll auch durch Schütteln mit Chlorwasser das Benzol thiophenfrei gemacht werden können.

Nach einer gefälligen Mittheilung von Dr. Häussermann enthält käufliches 50 procentiges Benzol zuweilen bis 0,1 Proc. Pyridin, und das daraus gemachte Toluol 0,25 Proc. Pyridin. Das Verfahren zur Nachweisung desselben wird später gegeben werden.

Während beim Benzol eine doppelte Fractionirung mit dazwischen eingeschalteter nochmaliger Waschung durch Schwefelsäure ein Product liefert, das zur Zeit den höchsten Ansprüchen der Farbenfabrikanten genügt, liegt die Sache anders beim Toluol und noch mehr beim Xylol. Bei diesen macht sich die Anwesenheit gleich hoch siedender Kohlenwasserstoffe der Olefin- und Paraffinreihe geltend, welche im Laufe der Fabrikation der Nitro- und Amidoderivate sich in den fertigen Basen wiederfinden und dadurch erkannt werden, daß die letzteren nicht mehr klar löslich in verdünnter Salzsäure sind. Im Kleinen kann man diese Verunreinigungen durch Kochen der Theeröle mit Natrium entfernen, wobei die ersteren sich in harziger Form abscheiden. Im Großen kann man den gleichen Zweck durch Schütteln der Theeröle mit erwärmter, salpetersäurehaltiger Schwefelsäure erreichen. Dabei werden die Thiophene zerstört, die Olefine polymerisirt, und die hierbei unverändert bleibenden Paraffine sind nach der Nitrirung leicht mit Wasserdampf abzublasen. Die gereinigten Kohlenwasserstoffe geben bei der Nitrirung und Reduction weit höhere Ausbeuten, als es die früher verarbeiteten Gemische gethan hatten[2]).

Die eben beschriebene letzte Reinigung des Toluols und Xylols wird zur Zeit weniger in der Theerdestillation, als in den Anilinfabriken ausgeführt. Das meiste Toluol und Xylol kommt in Form von 50 procentigem, von 30 procentigem Benzol und noch höher siedenden Rohölen in den Handel.

Beinahe reines Metaxylol, welches zuweilen für technische Zwecke verlangt wird, kann nach Dr. Häussermann (Priv.-Mitth.) auf folgendem Wege gemacht werden. Gewöhnliches Xylol, welches nur wenig Orthoxylol enthält, wird zuerst mit 5 Proc. seines Gewichtes an concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, um die Schwefelverbindungen zu entfernen und dann durch mehrstündiges Schüt-

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 33, 479. [2]) Witt, Chem. Ind. 1887, S. 9.

teln mit seinem gleichen Gewichte Schwefelsäure von 1,84 in Sulfosäuren umgewandelt. Die saure Lösung wird von dem ungelösten Theil getrennt und dann nach dem Armstrong'schen Verfahren mit einem Dampfstrom behandelt, um die Sulfosäuren zu zersetzen. Das jetzt übergehende Metaxylol braucht nur noch von Säure befreit zu werden, um sofort für Metaxylidin aufgearbeitet zu werden. Alle diese Operationen lassen sich ohne Schwierigkeit im fabrikmäßigen Maßstabe ausführen.

Handelssorten des Benzols und der Naphta.

Im englischen Handel unterscheidet man folgende Endproducte aus dem leichten Theeröl, welchen ich zugleich die Resultate der Fractionirung (nach eigenen Analysen der von mir selbst gewonnenen Producte) in Volumprocenten beigebe:

Bezeichnung der Handelsproducte	Siedepunkt [1])	88°	93°	100°	110°	120°	130°	138°	149°	160°	171°
90 procentiges Benzol .	82°	30	65	90	—	—	—	—	—	—	—
50 procentiges Benzol .	88°	—	13	54	74	90	—	—	—	—	—
Toluol	100°	—	—	—	56	90	—	—	—	—	—
Carburirungsnaphta .	108°	—	—	—	1	35	71	84	97	—	—
Auflösungsnaphta . .	110°	—	—	—	—	17	57	71	90	—	—
Brennnaphta	138°	—	—	—	—	—	—	—	30	71,5	89

Nach Häussermann [2]) ergeben 100 Thle. bei folgenden Temperaturen:

	85°	90°	95°	100°	105°	115°	120°	135°	140°	145°	150°	170°	180°
90 procentiges Benzol	20	72	84	90	95	98	—	—	—	—	—	—	—
50 procentiges Benzol	0	5	30	50	64	81	94	—	—	—	—	—	—
Auflösungsnaphta („Fleckenwasser“)	—	—	—	—	—	—	—	6	48	72	85	92	95

Nach mir anderweitig mitgetheilten Angaben aus der Praxis sollen die verschiedenen Producte die daneben stehende Procentigkeit bei verschiedenen Temperaturen geben:

---

[1]) Thermometer eben in die Flüssigkeit untertauchend, also nicht correct im wissenschaftlichen Sinne.

[2]) Industrie der Theerfarbstoffe, S. 13 und 14.

	Ergiebt bei 100° Proc.	Ergiebt bei 120° Proc.	Ergiebt bei 130° Proc.	Ergiebt bei 160° Proc.	Specif. Gew. bei 15° Proc.
90 procentiges Benzol	90	—	—	—	0,885
50 „ „	50	90	—	—	0,880
30 „ „	30	90	—	—	0,875
Solvent naphta (Auflösungsnaphta) . . .	—	—	20	90	0,875
Burning naphta (Brennnaphta)	—	—	—	30	0,885

Hohenhausen giebt an für:

90 procentiges Benzol Specif. Gew. 0,882	50 procentiges Benzol Specif. Gew. 0,878	30 procentiges Benzol Specif. Gew. 0,875
Bei 83° . . . 5 Proc.	Bei 94° . . . 10 Proc.	Bei 97° . . . 12 Proc.
„ 85° . . . 22 „	„ 95° . . . 18 „	„ 98° . . . 21 „
„ 88° . . . 62 „	„ 98° . . . 40 „	„ 100° . . . 30 „
„ 90° . . . 74 „	„ 100° . . . 50 „	„ 105° . . . 55 „
„ 92° . . . 81 „	„ 105° . . . 68 „	„ 110° . . . 73 „
„ 95° . . . 87 „	„ 110° . . . 79 „	„ 115° . . . 84 „
„ 100° . . . 90 „	„ 115° . . . 85 „	„ 120° . . . 90 „
„ 105° . . . 94 „	„ 120° . . . 90 „	
„ 110° . . . 98 „		

Schultz giebt an für:

Bei	85°	90°	95°	100°	105°	110°	115°	120°
90 procentiges Benzol	25	70	83	90	94	97	98	99
50 „ „	0	4	26	50	62	71	82	90
30 „ „	0	2	12	30	42	70	82	90

(vgl. auch seine Resultate auf folgender Seite).

Davis[1]) giebt als Zusammensetzung von 90- und 50 procentigem Benzol:

	90 proc. Benzol	50 proc. Benzol
Reines Benzol	75	50
„ Toluol	24	40
„ Xylol	1	10

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 648.

Bezüglich der Ausbeute an reinen Kohlenwasserstoffen führt Schultz folgende mit einer Rectificationscolonne erhaltenen Resultate an:

	Aus 50 proc. Benzol	Aus 90 proc. Benzol
Vorlauf bis 81° . . .	5 — 10	10 — 17
Reines Benzol	30 — 40	65 — 75
Benzol für Roth . . .	5	10
Reines Toluol	35 — 40	2 — 4
Xylole	5 — 8	

Nach Häussermann (Priv.-Mitth.) kann man mit dem Savalle-Apparat auf 70 Proc. reines Benzol aus 90 procentigem Benzol des Handels, und auf 45 bis 48 Proc. reines Benzol aus 50 procentigem Benzol rechnen.

Man vergleiche auch Coupier's Angaben, S. 399.

Allen[1]) giebt folgende Tabelle über die Resultate, welche man erhält, wenn man 100 ccm Benzol 2c. nach der gewöhnlichen englischen Methode destillirt und nach Uebergehen von je 10 ccm das Thermometer beobachtet:

	Sehr guter Vorlauf	Gutes 90 proc. Benzol	Schottisches 90 proc. Benzol	50 procentiges Benzol	30 procentiges Benzol	Auflösungsnaphta	Mischung von 70 Proc. reinem Benzol mit 30 Proc. rein. Toluol
	Specifisches Gewicht						
	—	0,882	0,873	0,880	0,875	0,877	0,880
Der erste Tropfen kommt bei	—	82°	—	—	—	—	85,4°
10 Proc. kommen bei . . .	96°	83¼	84½°	94°	97°	128½°	86,6
20 " " " . . .	99½	84½	85	95	98	130	87,2
30 " " " . . .	102	85	85¾	96½	99½	132½	87,8
40 " " " . . .	107	85¾	86½	98	101	135	88,8
50 " " " . . .	111	86¾	87¾	100	104	137	89,8
60 " " " . . .	119	88	89	102½	106	140	91,4
70 " " " . . .	128	89¾	91½	106	109½	143½	93,2
80 " " " . . .	145	92½	94¾	110½	113½	148½	96,2
90 " " " . . .	170	—	—	120	120	156	102,6
92 " " " . . .	—	100	100	—	—	—	—
95 " " " . . .	—	—	—	—	—	—	107,0

Nach demselben soll gutes 90 procentiges Benzol enthalten: 70 Proc. Benzol, 24 Proc. Toluol, eine Spur Xylol und 4 bis 6 Proc. Schwefelkohlenstoff, Acetylen (?) und leichte Kohlenwasserstoffe. Es soll farblos und nicht opalisirend sein. Das specifische Gewicht englischer Benzole schwankt zwischen 0,880 und 0,888 bei 15,5°, doch ist dieses Kennzeichen nicht ganz zuverlässig, da durch zu-

[1]) Commercial Organic Analysis II, 87.

fällige Ausgleichung der Beimischungen des schwereren Schwefelkohlenstoffs und der leichteren Grenzkohlenwasserstoffe &c. ein dem richtigen nahe kommendes specifisches Gewicht entstehen kann. Schottische 90 procentige Benzole enthalten wenig Schwefelkohlenstoff, aber viel leichte Kohlenwasserstoffe, und zeigen daher oft nur 0,871 specif. Gew. Das oben „50 procentig" genannte Benzol nennt Allen „50/90 procentiges", weil es bis 100° 50 Proc., bis 120° 90 Proc. abgeben soll. Es enthält fast gar keinen Schwefelkohlenstoff und leichte Kohlenwasserstoffe, aber mehr Toluol und Xylol als 90 procentiges Benzol; sein specifisches Gewicht ist etwa 0,880. Von 30 procentigem Benzol sollen 30 Proc. bis 110° und 90 Proc. bis 120° übergehen; es besteht hauptsächlich aus Toluol und Xylol. Auflösungsnaphta soll 8 bis 30 Proc. bis 130° und 90 Proc. bis 160° abgeben. Nach Allen bestände sie hauptsächlich aus Toluol und Xylol, mit merklichen Mengen von Cumol und noch höheren Homologen und einigen Procenten Naphtalin. Dies kann jedoch nach den Siedepunkten kaum richtig sein; Toluol ist nur noch sehr wenig darin, dagegen sehr viel von Trimethylbenzolen und wohl auch von den von K. E. Schulze nachgewiesenen Tetramethylbenzolen (vgl. S. 108). Naphtalin sollte so gut wie ganz fehlen (S. 397).

Hohenhausen giebt als gewöhnliche specifische Gewichte für englisches 30 procentiges Benzol: 0,875 bei 15°; für 50 procentiges Benzol: 0,878; für 90 procentiges Benzol: 0,882. Wenn das specifische Gewicht unter 0,875 ist, so muß man die Anwesenheit von Paraffin oder nicht nitrificirbaren Kohlenwasserstoffen vermuthen. Das meiste schottische Benzol ist leichter, durchschnittlich = 0,870, und hat 7 bis 8 Proc. Paraffine; manchmal kommt es auf 0,860 (Trewby).

Nach Chateau[1]) unterscheidet man (in Frankreich 1864) drei Classen von Benzolen:

a) Sehr leichtes Benzol, zwischen 80 und 100° siedend. 2 bis 3 ccm davon, mit 5 bis 6 ccm concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, färben diese in der Kälte ohne Schütteln gelb; beim Schütteln sofort orange, später roth; das Benzol selbst bleibt farblos. Beim Erwärmen färbt sich die Säure weit dunkler und das Benzol färbt sich erst gelb, dann orangeroth. Setzt man zu dem warmen Gemisch das 10 fache Volum Wasser unter Umschütteln, so erhält man eine schmutzig rosenrothe Flüssigkeit. Beim Ruhigstehen scheidet sich eine etwas trübe und schmutzig gelbe Flüssigkeit ab.

b) Leichtes Benzol, zwischen 100 und 120° destillirend. In der Kälte gelbe Färbung der Säure, welche beim Schütteln in Orangegelb, dann in Dunkelroth übergeht. Das Benzol bleibt farblos. In der Wärme färbt sich die Säure dunkler und das Benzol färbt sich anfänglich goldgelb, dann orangeroth. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine grünlichgelbe, trübe Flüssigkeit ab; das in der Ruhe sich abscheidende Benzol ist von ähnlicher, aber hellerer Färbung.

c) Schweres Benzol, zwischen 120 und 140° destillirend. In der Kälte grüne Färbung der Säure, die beim Schütteln ins Blutrothe übergeht. Das Benzol bleibt farblos. Beim Erwärmen färbt sich die Säure dunkler und das

[1]) Bull. Soc. ind. de Mulhouse 1864, p. 97.

)enzol färbt sich gelb, dann orangegelb, endlich dunkelroth wie die Säure. Auf ,usatz von Wasser erhält man eine schmutzig graugrüne Flüssigkeit; die nach dem 5tehenlassen oben aufschwimmende Flüssigkeit ist gelb.

Chateau's Unterscheidung leidet schon von vornherein an dem Fehler, daß e gewöhnlichen Handelsbenzole sich nicht in solche trennen lassen, welche zwischen 0 bis 100°, 100 bis 120° und 120 bis 140° übergehen, sondern daß z. B. .e nach dem zwischen 80 und 100° siedenden Benzol folgende Sorte ebenfalls ne, und zwar eine recht beträchtliche, Menge von unter 100° übergehenden Be- andtheilen enthält.

Bei Contracten mit England stellen deutsche Kunden zuweilen folgende Be- ngungen für käufliches Benzol: 1) Wenn man 1 ccm desselben mit 20 ccm mcentrirter Schwefelsäure durchschüttelt und einige Stunden stehen läßt, soll nur ne sehr schwache, höchstens blaß strohgelbe Färbung auftreten; 2) Man schüttelt 0 ccm Benzol in einer Flasche mit Glasstopfen mit kleinen Mengen von gesät- gtem Bromwasser, bis eine gelbliche, nach einigen Minuten noch bleibende ärbung eingetreten ist. Hierzu sollen nicht über 0,5 ccm Bromwasser ver- :aucht werden. Diese Probe ist jedoch nicht ganz genügend, denn die Paraffine ıd Naphtene werden durch das Brom nicht entfernt, wohl aber Olefine, Pyridine, yrrol, Thiophene und andere auch durch concentrirte Schwefelsäure entfernbare örper. Die Untersuchung mit Bromwasser wird also wesentlich nur constatiren nnen, ob die vorausgegangene Reinigung mit Schwefelsäure mehr oder weniger)llständig war, kann aber keinen Schluß auf die Menge der nicht nitrirbaren örper im Ganzen gestatten (Häussermann, Chem. Zeitg. 1887, S. 803).

Für reines Toluol des Handels gelten, nach freundlicher Mittheilung von r. Häussermann, folgende Erfordernisse. Es soll innerhalb 1° überdestilliren. lit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure längere Zeit geschüttelt, darf ine Färbung auftreten. Wenn man 10 ccm Salpetersäure von 1,44 mit) ccm des Toluols in einem hohen, mit Glasstopfen versehenen Cylinder einige linuten heftig schüttelt, so darf sich die Salpetersäure nur roth färben, muß aber illig klar und durchsichtig bleiben, nicht grünlich schwarz und dick werden. lanche sonst in diesen Beziehungen gut befundene Toluole enthalten noch bis 5 Proc. nicht nitrirbarer Kohlenwasserstoffe, was im Großen lästig fällt. Man uß daher die weiter unten zu beschreibende Nitrirungsprobe vornehmen, darf er hierzu nicht weniger als 1 kg Toluol nehmen.

Ein Bestandtheil gerade der stärksten Benzole, auf dessen Vorkommen man st seit wenigen Jahren aufmerksam geworden ist, ist der Schwefelkohlenstoff. nter Anderen ist dieser von Vincent und Delachanal[1]) beobachtet worden. ach Watson Smith[2]) kommen im englischen Handel Benzole mit 5 Proc. chwefelkohlenstoff vor, deren niedriger Anfangssiedepunkt sogar zu Klagen Ver- :lassung gegeben hat. Man begreift dies Vorkommen auch leicht, da in den asretorten alle Bedingungen zur Bildung von Schwefelkohlenstoff gegeben sind, :mlich glühende Kohle und dampfförmiger Schwefel (aus dem stets der Kohle igemengten Pyrit), und da die gewöhnlichen chemischen Reinigungsmittel, con-

[1]) Compt. rend. 86, 340. [2]) Briefl. Mitth.

centrirte Säure und verdünnte Natronlauge, ihn nicht entfernen können. Wenn auch bei der Theerdestillation der größte Theil des im rohen Theer enthaltenen Schwefelkohlenstoffs uncondensirt bleiben wird, so wird doch ein wenig davon mit in die ersten Destillate übergehen, um so mehr, je besser man condensirt. Durch den Geruch kann man ihn selbst bei einer Beimischung von 20 Proc. (die in der Praxis nie vorkommt) nicht sicher erkennen; bei 5 Proc. CS_2 merkt man gar keinen Unterschied im Geruch, und selbst das erste Destillat riecht nicht nach CS_2, sondern nach Benzol. Aber ein sicheres Kennzeichen bleibt immer das specifische Gewicht des Destillates, welches durch CS_2 stark erhöht wird. So erhielt z. B. Watson Smith bei Zusatz von 5 Proc. CS_2 zu einem Benzol von 0,875 specifischem Gewicht, das unter 100° 20 Proc. abgab, beim Destilliren 35 Proc. (sic) unter 100°, aber von 0,917 specifischem Gewicht. (Bei Rectification mit einem Linnemann'schen Aufsatz u. dgl. würde man sicher sofort fast reinen CS_2 herausbekommen.) Abgesehen vom specifischen Gewichte, kann man die Anwesenheit von CS_2 durch alkoholische Kalilauge entdecken, welche Krystalle von xanthogensaurem Kali bildet (s. u.), oder von alkoholischem Ammoniak, welches Rhodanammonium bildet, das man durch die blutrothe Reaction mit Eisenchlorid leicht erkennen kann. Die quantitative Prüfung auf CS_2 wird weiterhin beschrieben werden.

J. B. Cohen[1]) hat eine Capillaritätsmethode für Nachweisung von fremden Körpern in Theerölen beschrieben, welche sich an die von Traube für Bestimmung von Fuselöl in Alkohol gefundene anschließt. Benzol zeigte bei 15 bis 16° eine Capillaraufsteigung von etwa 83 mm, seine Homologen 84 bis 86 mm, dagegen Alkohol und Petroleum circa 71, Schwefelkohlenstoff 64,9 mm. Der Zusatz von 5 Tropfen CS_2 zu 200 Tropfen Benzol drückte die Aufsteigung auf 82,5 herab ꝛc. Cohen glaubt, daß sich diese Methode zur Nachweisung von jenen fremden Körpern verwerthen lasse, aber sie scheint mir ganz unbrauchbar; bei geringen Verunreinigungen sind ihre Anzeichen zu unbedeutend und unsicher; man hat gar keinen Anhalt darüber, welche Verunreinigung vorhanden sei, und in so geübten Händen, wie eine solche Methode es verlangt, sind die sonstigen qualitativen Nachweise jener Körper ebenfalls sehr wenig zeitraubend.

Pyridin und andere Basen findet man, wenn man 100 Thle. Benzol mit 4 Thln. 10 procentiger Schwefelsäure eine halbe Stunde schüttelt, die saure Lösung mit einem Scheidetrichter abzieht, mit Natronlauge alkalisch macht und im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat sättigt man mit Salpetersäure und dampft auf dem Wasserbade zur Trockniß ein. Oder aber statt zu destilliren, extrahirt man die freien Basen aus der Lösung mit Aether. Gehörig gereinigtes Benzol sollte nichts in verdünnter Schwefelsäure Lösliches, und nur wenig die concentrirte Säure Färbendes enthalten. Zuweilen stipulirt man ein Maximum für den Gehalt an durch concentrirte Schwefelsäure ausziehbaren Substanzen (ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Thiophene). Die ersteren kann man durch Titriren mit Bromwasser bestimmen (vgl. a. v. S.). Salpetersäure von 1,4 sollte beim Eingießen in Benzol keine weißen Dämpfe erzeugen und das Benzol beim Schütteln nicht färben (Häussermann).

---

[1]) Chem. News 1886, 54, 3016

Die fetten Kohlenwasserstoffe, welche im Benzol vorkommen, gehören zu den Gruppen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2}; außerdem sind vorhanden: Cyanmethyl, Isocyanüre, Thiophen und dessen Homologe; vielleicht auch Aethylalkohol (S. 120).

Die Unterscheidung von Steinkohlentheer-Benzol oder -Naphta von den leichten Oelen aus Rohpetroleum, Braunkohle, Schiefer 2c., welche man ebenfalls häufig als Benzin, Naphta u. dgl. bezeichnet, und welche außerdem als Verfälschungen der ersteren vorkommen können, ist keine schwere Aufgabe. Der Geruch gestattet es augenblicklich, beide Arten von Producten zu unterscheiden, wenn sie unvermischt sind; aber in Gemischen überwiegt der Geruch der Steinkohlennaphta so sehr, daß man selbst einen bedeutenden Zusatz von Petroleumnaphta (wie wir die oben genannten Körper der Einfachheit wegen zusammenfassen wollen) übersehen könnte. Um so unzweideutiger spricht das specifische Gewicht, welches bei Benzolen, Auflösungsnaphta 2c. aus Gastheer stets über 0,870 bei 15° beträgt, aber bei Petroleumnaphta unter oder sehr wenig über 0,700 bleibt. Doch ist es ein Nachtheil, daß Schwefelkohlenstoff das specifische Gewicht des Benzols steigert, und somit die Verminderung desselben durch Petroleumkohlenwasserstoffe theilweise compensiren kann. Eine sehr bestimmte Reaction ist die mit concentrirter Salpetersäure, welche die Oele aus Steinkohlentheer, als aromatische Kohlenwasserstoffe, sofort nitrirt, bagegen diejenigen aus Petroleum 2c. wenig angreift.

Von Nutzen ist folgende bestimmte Charakteristik beider Arten von Producten, welche A. Allen[1]) gegeben hat.

A) Leichtes Petroleumöl (Benzin, Benzolin, Essenz, Ligroin, Neolin 2c.).

1. Besteht aus Heptan, C_7H_{16}, und dessen Homologen (auch aus Olefinen). Heptan enthält 84 Proc. Kohlenstoff.
2. Beginnt bei 54 bis 60° C. zu sieden.
3. Specifisches Gewicht bei 15,5° C. ungefähr 0,69 bis 0,72.
4. Riecht nach Petroleum.
5. Löst Jod mit himbeerrother Farbe.
6. Selbst längere Zeit mit Steinkohlentheerpech in Berührung löst es davon nur äußerst wenig und zeigt sich kaum gefärbt.
7. In der Kälte mit einem Drittel seines Volums geschmolzener Krystalle von reiner Carbolsäure geschüttelt, läßt es letztere ungelöst, als eine unter dem Oele getrennt bleibende Schicht.
8. Erfordert zur völligen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 2 Vol. absoluten Alkohol oder 4 bis 5 Vol. mit Holzgeist denaturirten Spiritus von 0,828 specif. Gew.
9. Mit 4 Vol. Salpetersäure von 1,45 specif. Gew. erwärmt, färbt es die Säure braun; das Oel jedoch ist nur wenig angegriffen und bildet eine Schicht über der Säure.

---

[1]) Chem. News 40, 101.

B) Steinkohlentheer-Naphta oder Benzol.

1. Besteht aus Benzol (C_6H_6) und seinen Homologen. Benzol enthält 92,3 Proc. Kohlenstoff.
2. Beginnt bei 80° zu sieden. (Dies trifft nicht immer zu, selbst bei ganz unverfälschten Producten aus Steinkohlentheer.)
3. Specifisches Gewicht ungefähr 0,88.
4. Riecht nach Steinkohlentheerölen.
5. Löst Jod mit violettrother Farbe, ähnlich einer wässerigen Chamäleonlösung.
6. Löst Kohlentheerpech mit Leichtigkeit und mit tiefbrauner Farbe.
7. Mischt sich mit reiner Carbolsäure in allen Verhältnissen.
8. Mischt sich mit absolutem Alkohol in allen Verhältnissen. Bildet mit einem gleichen Volum von holzgeisthaltigem Spiritus von 0,828 specifischem Gewicht eine homogene Flüssigkeit.
9. Ist völlig mischbar mit Salpetersäure von 1,45 specifischem Gewicht unter starker Erwärmung, mit dunkelbrauner Farbe. Ein Theil des gebildeten Nitrobenzols kann sich beim Erkalten als besondere Schicht abscheiden.

Die letztere Reaction eignet sich auch zur (annähernden) quantitativen Trennung beider Arten von Oelen. Man behandele das zu untersuchende Product in einem Kolben mit Rückflußkühler mit Salpetersäure von 1,45 specifischem Gewicht. Wenn die Reaction beinahe beendet ist, gießt man das Ganze in eine enge graduirte Röhre und liest das Volum der oben schwimmenden Schicht von unverändertem Oel als Petroleumnaphta ab. Bei Vorhandensein einer bedeutenden Menge von Benzol kann das gebildete Nitrobenzol nicht völlig in der Säure gelöst bleiben, sondern bildet eine besondere Schicht von tiefbrauner Farbe unter dem Petroleumöl. Bei Abwesenheit von Salpetersäure sind Nitrobenzol und leichtes Petroleumöl mischbar; aber beim Schütteln mit starker Salpetersäure löst diese das erstere; doch kann dann ein Theil des Nitrobenzols als eigene Schicht unter dem Petroleumöl zurückbleiben.

Selbst wenn eine betrügerische Beimischung von Petroleumäther 2c. gar nicht in Frage kommt, sollte die Nitrirungsprobe gemacht werden, da im Steinkohlentheer stets mehr oder weniger nicht nitrirbare Kohlenwasserstoffe vorkommen, namentlich in Folge der Beimischung von Theer aus Cannelkohle, bituminösen Schiefern 2c. Diese Probe giebt eine Idee davon, wie viel Nitrobenzol man im Großen zu erhalten erwarten kann. Man gebe 100 ccm Benzol in einen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt, Fig. 133, mit Topftrichter *a* und einer langen Röhre *b* (oder einem Rückflußkühler) zur Condensation von sich verflüchtigendem Kohlenwasserstoff. Man macht ferner eine Mischung von 150 g Salpetersäure von 1,4 und 180 bis 200 g Schwefelsäure von 1,84, die man vor dem Gebrauch abkühlen läßt. Man läßt das Säuregemisch tropfenweise durch den Trichter in das Benzol einlaufen, wobei man dieses fortwährend schüttelt. Wenn die Temperatur steigt, so kühlt man durch Wasser äußerlich ab. Wenn alle Säure zugesetzt ist und keine weitere Temperaturerhöhung von selbst eintritt, so erwärmt man den

Kolben gelinde eine bis zwei Stunden lang, wobei man das Rohr *b* zweckmäßig durch einen Rückflußkühler ersetzt. Nun läßt man das Ganze abruhen und trennt die untere Säureschicht mittelst eines Scheidetrichters vom rohen Nitrobenzol. Die Säure wird mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt und das sich nach einigen Stunden etwa absondernde Oel dem Nitrobenzol zugesetzt. Dieses wäscht man dreimal mit einem gleichen Volum Wasser, einmal mit sehr verdünnter Natronlauge (durch zu starke Lauge entstehen sehr schwer zu behandelnde Emulsionen) und noch einmal mit Wasser, wobei kein Oel verloren gehen darf. Das Oel kann nun auf sein specifisches Gewicht probirt werden, welches bei reinem Benzol 1,20, bei 50 procentigem Benzol 1,19 bei 15° betragen soll; doch ist dies nicht entscheidend, da das Nitrobenzol nicht wasserfrei ist und etwas Benzol der Nitrirung entgangen sein kann. Man destillirt daher die Flüssigkeit aus einem Fractionirkolben, Fig. 111, S. 370, bis die Temperatur 150° erreicht ist und nitrirt nochmals mit einem großen Ueberschuß von Säuregemisch; was jetzt übrig bleibt, kann als nicht nitrirbare Kohlenwasserstoffe angesehen werden.


Fig. 133.



Nach der Theorie ergeben 100 Thle. Benzol 157,6 Thle. Nitrobenzol, und 100 Thle. Toluol 148,9 Thle. Nitrotoluol.

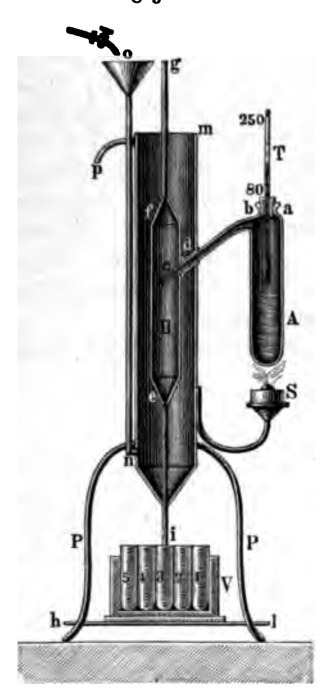
Zur **Prüfung der Benzole** rc. **durch fractionirte Destillation** bedient man sich im Laboratorium wohl meist der Retorten oder Fractionirkolben von Glas (Fig. 111, S. 370). Es kommt dabei sehr auf die Stellung des Thermometers an (vgl. S. 371 und 424) und auch sonst können bei ungleich gebauten Apparaten leicht Verschiedenheiten in den Resultaten eintreten. Deshalb und wegen der Zerbrechlichkeit von Glasretorten construirte Regnault auf Veranlassung der französischen Regierung für die Zollbehörden einen Normalapparat [1]), welcher in Fig. 134 (a. f. S.) im Durchschnitt abgebildet ist. *A* ist eine cylindrische Retorte von Kupferblech mit Tubulus *a* und dem gekrümmten Gasrohr *bc*. Letzteres paßt mit Reibung in den seitlichen Tubulus *d* des Kühlers *B*. Dieser besteht aus einem Cylinder von Messingblech *ef*, der oben und unten in engere Metallröhrchen *g* und *i* endigt und wasserdicht in einem weiteren Metallcylinder *mn* befestigt ist. In letzteren tritt ein Wasserstrom durch *o* unten ein und bei *p* wieder oben aus. Er steht auf einem Drei-

[1]) Ann. chim. phys. 68, 409; Dingl. Journ. 170, 118.

fuß *PP*, in dem eine horizontale Coulisse *hl* befestigt ist. In der letzteren ist ein Träger *V* verschiebbar, welcher fünf unten verschlossene und in Cubikcentimeter getheilte Glasröhren enthält, so daß man jede derselben unter das Auslaufrohr *i* des Kühlers bringen kann. Man beschickt die Retorte mittelst einer Pipette mit 100 ccm der Flüssigkeit, welche nicht viel über ein Drittel der Retorte einnehmen soll. Das Thermometer *T*, welches in dem Tubulus *a* befestigt ist, muß der Art sein, daß sein Gefäß nicht in die Flüssigkeit taucht und der Grad 80° kaum über den Kork hinausreicht. Die Destillation wird durch die Gas- oder Alkoholflamme *S* bewerkstelligt. Die gewöhnlich angenommenen Punkte für das Wechseln der Vorlagen 1 bis 5 sind 100°, 120°, 140°, 160° und 180°, und es ist klar, wie einfach das Wechseln und die Ablesung des Volums jeder Fraction ist. Das Kühlwasser sorgt dafür, daß die Condensation vollständig ist und die Producte auf die Temperatur der Umgebung kommen.

Fig. 134.



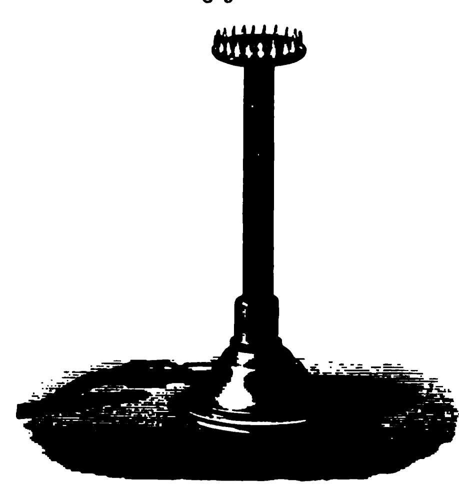


In den Theerproductenfabriken einerseits und den Laboratorien der Abnehmer andererseits wendet man meist Glasretorten zur Prüfung der Benzole an. Hierbei treten häufig bedeutende Meinungsverschiedenheiten zwischen Käufer und Verkäufer ein, wesentlich veranlaßt dadurch, daß in der (hier durchaus maßgebenden) englischen Praxis leider nicht die einzig richtige Stellung des Thermometers mit seinem Gefäße im Niveau des Abzugsrohres (wie es die Fig. 111, S. 370, zeigt) üblich ist, sondern daß man vielmehr das Thermometergefäß mehr oder weniger in die Flüssigkeit versenkt. Weitere Abweichungen treten ein durch die verschiedene Größe der Retorten, Schnelligkeit der Destillation &c. Die folgenden genauen Vorschriften von W. W. Staveley[1]) sollen ein stets gleich bleibendes Resultat hervorbringen, wozu aber freilich gehören würde, daß man sie allseitig als bindend anerkennte, was keineswegs der Fall ist. Man soll 100 ccm der Probe in eine gewöhnliche, 6 Unzen (= circa 170 ccm) fassende tubulirte Retorte bringen, welche mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist, dessen inneres Kühlrohr 25 mm weit und 76 cm lang ist. Das Thermometer wird so eingesetzt, daß sein niedrigster Punkt 9 mm vom Boden der Retorte entfernt ist. Man destillirt mittelst eines Bunsen'schen Brenners mit Rosenaufsatz (Fig. 135) und zwar so, daß das Destillat in einzelnen Tropfen in die 100 ccm-Bürette, welche als Vorlage dient, abläuft. Einen Augenblick, ehe die gewünschte Temperatur erreicht

[1]) Chem. News 43, 70.

ist, zieht man die Flamme weg, worauf das Thermometer auf den richtigen Punkt steigt, und liest erst ab, wenn nichts mehr aus dem Kühlrohr abtropft. Nach Abkühlung des Retorteninhalts gießt man diesen in die Bürette, und wenn sich jetzt ein Verlust zeigt, so addirt man diesen zu dem Procentgehalte des Destillates. Neue Korke absorbiren Benzol, sind also nicht gut; auch neue Retorten sind nicht gut, außer wenn man einige Körnchen von Ziegelstein hineinwirft. Am besten sind gebrauchte Retorten, welche im Innern einen ein wenig kohligen Ueberzug haben.

Fig. 135.



Im Jahre 1886 fand ich in den englischen Theerfabriken Retorten von 8 Unzen (= 225 ccm) Inhalt, deren Hals in eine 60 cm lange und 22 mm weite Condensationsröhre mündet, welche von einem Glaskühler umgeben ist, wie es Fig. 136 zeigt. Das Thermometer taucht bis 1 cm vom Boden der Retorte ein.

Fig. 136.

Es ist die gewöhnliche Meinung, daß die, an sich ja sicher irrationelle, englische Prüfungsmethode des Handelsbenzols in den Händen verschiedener Ausführender ganz abweichende Resultate gebe. Allen[1]) dagegen behauptet, daß bei richtiger Ausführung auch in verschiedenen Händen eine Uebereinstimmung bis auf 1 bis $1^{1}/_{2}$ Proc. erzielt werden müsse. Da der größte Theil des von den deutschen Farbenfabriken verbrauchten Benzols aus England kommt und nach englischen Contract-Formularen gekauft wird, so

[1]) Commercial organic analysis, 2. Aufl., II, 496.

gebe ich hier Allen's Vorschriften, welche in allem Wesentlichen mit meinen Beobachtungen übereinstimmen, ganz ausführlich wieder, und glaube ebenfalls, daß dabei in der That so genaue Uebereinstimmung erzeugt werden kann, wie es überhaupt bei einer solchen Methode möglich ist. Die gegebenen Vorschriften beziehen sich auf 90 procentiges Benzol; bei anderen Qualitäten braucht man nur die im Contract bestimmten Temperaturen einzusetzen.

Man mißt 100 ccm des Benzols in einem genau getheilten Meßcylinder ab und gießt es in eine tubulirte Retorte, welche 200 ccm faßt. Ein feines (in $^1/_2$ oder besser in $^1/_5$ Grade getheiltes) Thermometer wird in der Tubulatur durch einen Kork so befestigt, daß es vertical hängt, und daß sein Boden 10 mm vom Boden der Retorte entfernt ist. Das Thermometer soll eine Länge von 35 bis 36 cm haben (ein Längenunterschied von 15 cm kann ganz andere Destillationsresultate ergeben); das Quecksilbergefäß soll so klein sein, daß es auch am Schlusse noch ganz eingetaucht bleibt. Die Eintheilung fängt bei 70° an, welcher Punkt ganz deutlich aus dem Kork herausragen muß, und geht bis 130° [1]). — Der Hals der Retorte wird ohne Kork- oder Kautschukverbindung so weit als möglich in das innere Kühlrohr eingesteckt (wie dies in Fig. 136 gezeigt ist), sollte aber nicht zu weit hineinragen und muß nöthigenfalls abgeschnitten werden. Vor dem Gebrauche spült man die Retorte und das Kühlrohr mit ein wenig des zu prüfenden Benzols aus und läßt abtropfen; oder man destillirt ein wenig Benzol darin und gießt den Rückstand sorgfältig aus. Der vorher zum Abmessen verwendete Meßcylinder wird nun, noch feucht, unter das untere Ende des Kühlrohrs gestellt, wobei Platz vorhanden sein muß, daß auch die letzten Theile des Destillats frei eintropfen können. Die Retorte wird nun mit der freien Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt, der man eine Höhe von 3 cm giebt. Der Brenner soll mit einer mit dem Hahn verbundenen, selbstthätigen Luftregulirung versehen, und mit einem Blechcylinder zur Abhaltung von Luftströmungen umgeben sein [2]). Man regulirt die Destillation so, daß die condensirte Flüssigkeit schnell, aber noch in einzelnen Tropfen, abläuft, also nicht zu langsam tropft oder aber in fortlaufendem Strahle läuft. Das Thermometer wird sorgfältig beobachtet und im Augenblicke, wo es 85° zeigt, die Flamme ausgelöscht. Da aber das Thermometer stets nachträglich um 0,5° bis 1° steigt, so muß man dieses Steigen für den betreffenden Apparat ein für allemal feststellen und dann entsprechend verfahren. Wenn z. B. das Nachsteigen 1° beträgt, so löscht man die Lampe bei 84,5° aus; das Thermometer steigt dann auf 85,5°, und 85,0° kann mithin als die richtige Ablesung angesehen werden. Man läßt die Flüssigkeit 4 bis 5 Minuten lang aus dem Kühlrohr in den Meßcylinder abtropfen, liest das Volum des Destillats ab und notirt es. Dann zündet man die Lampe wieder an und fährt mit der Destillation fort, bis das Thermometer 100° anzeigt (wiederum mit Berücksichtigung des Nachsteigens); das Gas wird wieder ausgelöscht und das Volum des Destillats nach dem Abtropfen abgelesen. Die in der Retorte verbliebene Flüssigkeit wird nach dem Erkalten bis auf den letzten Tropfen in den

[1]) Solche Thermometer liefert L. Casella, 147 Holborn Bars, London E.C., aber gewiß auf Bestellung auch jede deutsche Apparatenhandlung. [2]) Man stellt ihn am besten in ein Blechgefäß, welches bei etwaigem Springen der Retorte das Benzol aufnimmt.

Meßcylinder gegossen. Hierbei tritt stets ein kleines Deficit gegenüber 100 ccm auf, welches auf Benzol verrechnet wird, obwohl es wohl eigentlich von der Austreibung von Acetylen und anderen Gasen herstammt. Gesetzt, es betrüge 1 ccm, so setzt man diese Größe allen früheren Ablesungen zu, und notirt die corrigirten Ablesungen als „Stärke“ des untersuchten Benzols.

Die Schwankungen im Barometerstand werden nach Allen in der Art berücksichtigt, daß man für je 25 mm unter oder über 760 mm am Thermometer 1° abzieht oder zusetzt. (Für hoch liegende Orte, wie Zürich, mit einem mittleren Barometerstande von 725 mm, ist diese Correction ganz unzulässig; hier muß man, wie unten erklärt, reines Benzol zu derselben Zeit destilliren und das Thermometer darnach einstellen.)

In einem Briefe an die „Chemical News“ [1]) wird ebenfalls darauf aufmerksam gemacht, daß Verschiedenheiten im Barometerstande die Benzolprobe beeinflussen. Keineswegs kann dies aber auch nur entfernt in dem Grade der Fall sein, wie das dort behauptet wird: daß man nämlich für jeden Zehntelzoll (= 2,5 mm) Sinken des Barometers 0,8 Proc. mehr finden soll, als beim Normaldruck. In einem folgenden Briefe [2]) empfiehlt W. Thomson, das Destillirgefäß ganz in ein kupfernes Wasserbad zu versenken, so daß man das bei 100° Uebergehende ohne Rücksicht auf die Gestalt des Gefäßes, den Barometerstand ꝛc. ermitteln könne; dann könne man das Wasser abhebern und den Kupferkasten als ein Luftbad für die höheren Temperaturen benutzen. — Hierbei ist jedoch nicht zu übersehen, daß die Temperatur innerhalb der Retorte um mehrere Grade niedriger als diejenige des Wasser- oder Luftbades bleibt. Man müßte also wenigstens das Wasserbad durch Kochsalz u. dgl. auf eine solche Temperatur bringen, daß die Temperatur innerhalb der Retorte auf 100° steigt.

Der Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands hat im April 1887 einen Preis von 300 Mk. für eine Arbeit ausgesetzt, welche die Siedetemperaturen der Benzolkohlenwasserstoffe bis zu den Xylolen aufwärts, und einer Anzahl von aus diesen zusammengestellten, den Handelsbenzolen angepaßten Gemischen bei verschiedenen, innerhalb 720 bis 780 mm liegenden Barometerständen festlegt, in der Art, daß man stets eine Umrechnung auf den Normalbarometerstand vornehmen kann. G. Krämer (Chem. Ind. 1887, S. 123) hat diese Forderung näher erläutert.

Ich selbst habe in einer ausführlichen Abhandlung [3]), gestützt auf Beiträge von vielen der größten Benzolproducenten und Consumenten, gezeigt, welch' enorme Unsicherheit allen gewöhnlichen auf fractionirte Destillation gegründeten Untersuchungsmethoden anhängt. Es stellte sich heraus, daß die Resultate beeinflußt werden: durch das Material der Retorte (Glas oder Metall); die Gestalt derselben; das Vorhandensein oder Fehlen eines Dephlegmirungsaufsatzes; die genaue Stellung des Gasabführungsrohres mit Bezug auf das Niveau der Flüssigkeit, seine Weite und die Art, wie es mit dem Halse des Kolbens verbunden ist; die Stellung des Thermometers; die Länge, Weite und Neigung des Kühlrohrs; die Schnelligkeit der Destillation; die Art des Ablesens; den Barometerstand. —

---

[1]) Chem. News 43, 93. [2]) Ibid. p. 115. [3]) Chem. Ind. 1884, S. 150.

Gleichförmige Resultate kann man nur durch Ausscheidung der meisten oder aller dieser störenden Einflüsse erhalten, am besten auf folgendem Wege. Das zu untersuchende Muster wird in einem beliebigen Apparate destillirt, um so besser, je rationeller construirt derselbe ist, und unmittelbar vor oder nachher wird in demselben Apparate und in gleicher Weise eine gleiche Menge von dem reinsten erhaltbaren Artikel destillirt, den man sich als „Typ“ verschafft hat.

Bei einer Fortsetzung dieser Untersuchungen durch eine Commission des Vereins der chemischen Industrie hat sich, wie Bannow[1]) berichtet, wiederum eine außerordentliche Verschiedenheit der Ansichten, und schließlich das Ergebniß herausgestellt, daß verschiedene Körperclassen, wie Alkohole, Phenole, Kohlenwasserstoffe, Basen sich ziemlich abweichend in Bezug auf ihren Siedepunkt verhalten und daher allgemein gültige Normen für Siedepunktsbestimmungen sehr schwer aufzustellen sind. Bannow selbst bedient sich für die heterogensten Substanzen einer kugelförmigen Blase von 200 ccm Inhalt aus Metall (Platin, Silber, Kupfer) von 0,7 mm Stärke, von 73 mm Durchmesser, bestehend aus zwei mit Flanschen zusammengeschraubten und mit einem angefeuchteten oder geölten Pappring gedichteten Hälften. Das Obertheil trägt einen Stutzen von 25 mm Länge und 20 mm Weite. In diesem steckt ein gläsernes Siederohr von 12 bis 14 mm äußerem Durchmesser und 100 mm lang, in der Mitte kugelförmig erweitert, und 10 mm darüber mit einem fast rechtwinkelig ohne Veränderung des Lumens angeschmolzenen Seitenrohr. Die Blase steht auf einer Asbestplatte mit kreisförmigem Ausschnitt von 30 mm Durchmesser, und wird erhitzt durch einen einfachen Bunsenbrenner von 7 mm Oeffnung mit stets blau brennender Flamme. Der Liebig'sche Kühler ist 800 mm lang und so geneigt, daß der Ausfluß sich 100 mm tiefer als der Eingang befindet. Das Thermometer ist dünn im Glase, sein äußerer Durchmesser nicht mehr als der halbe Durchmesser des Siederohrs, sein Quecksilbergefäß in der Mitte der Kugelerweiterung schwebend; es hat eine durch eine Schraube verstellbare Scala. Die Füllung besteht aus 110 ccm, von denen die zuerst übergehenden 3 ccm beseitigt werden. Die Destillation ist so zu leiten, daß in der Minute 5 ccm, also in der Secunde etwa zwei Tropfen übergehen, und fortzusetzen, bis das vorgelegte Meßgefäß bis zur Marke 100 gefüllt ist. Eine Correctur für den Barometerstand ist nicht anzubringen; vielmehr wird das Thermometer jedesmal vor dem Versuch durch den Siedepunkt eines Normaltyps mittelst der verstellbaren Scala eingestellt, in dem Augenblick, wo von 100 ccm des Typs 60 ccm überdestillirt sind. — Von diesen Punkten wurden die meisten von den übrigen Mitgliedern der Commission gebilligt; doch erklärten sich dieselben sämmtlich, außer Bannow, für gläserne Destillationsgefäße, und gegen die Vernachlässigung der ersten und letzten Destillationsantheile. (Bei Benzolproben wird man wohl stets 100 ccm destilliren und die bei den steigenden Temperaturen übergehenden Antheile messen.)

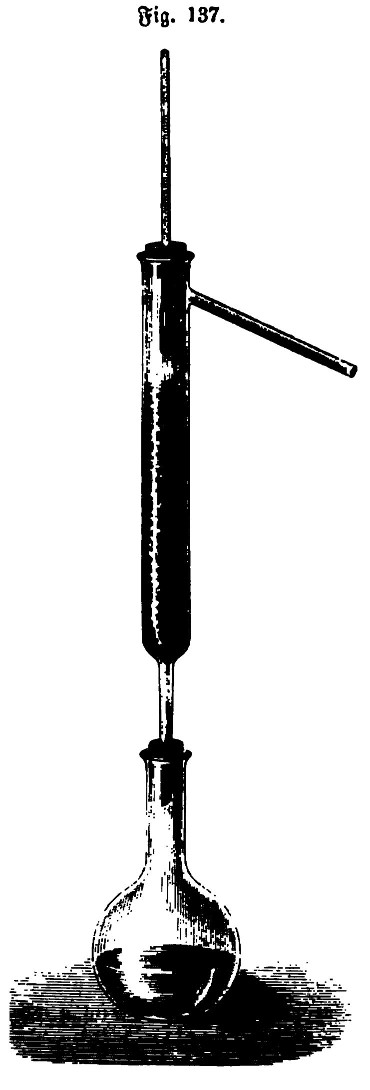
Mendelejew[2]) hat für die Untersuchung von kaukasischem Petroleum eine specielle Methode eingeschlagen, nämlich die, die aus dem Dephlegmator der

---

[1]) Chem. Ind. 1886, S. 328. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 371 (aus dem Journal der russischen phys.-chem. Ges. 1883 (I) 189).

:n Retorte entweichenden Dämpfe vermittelst eines Rohres auf den Boden r zweiten Retorte, und von dieser durch einen Dephlegmator in ähnlicher ise durch eine dritte, vierte und fünfte zu leiten. Wenn die Temperatur der letzten Retorte die gewünschte Höhe erreicht hat, so hört man mit der Destillation auf und beginnt dieselbe erst wieder, nachdem der Inhalt der ersten Retorte den Inhalt der übrigen absorbirt hat. Auf diesem Wege bekommt man eine große Anzahl von Fractionen.

Fig. 137.



Um den Einfluß des Schwefelkohlenstoffs auf die Analyse des Benzols zu vermeiden, welcher so oft zu störenden Unregelmäßigkeiten in den Resultaten Veranlassung giebt (vgl. oben S. 416), behandelt Nickels[1]) das Benzol zweimal mit 10 Volumprocenten einer heiß gesättigten Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol, schüttelt zwei Stunden, filtrirt von dem Niederschlage von xanthogensaurem Kali ab, entfernt den Alkohol aus dem Filtrate durch zweimaliges Waschen mit seinem eigenen Volum Wasser, entfernt das im Benzol suspendirte und gelöste Wasser durch Schütteln mit etwas Gyps und destillirt wie gewöhnlich, wobei man viel constantere Resultate als ohne diese Reinigung bekommt. Das Benzol zeigt jetzt ein geringeres specifisches Gewicht (0,882 oder 0,880 statt 0,885) und ist ganz frei von knoblauchartigem Geruch. Die bei obiger Behandlung eintretende Reaction ist folgende:

$$CS_2 + KOH + C_2H_6O$$
$$= H_2O + CS(O.C_2H_5)SK.$$

Wenn man das Benzol nicht nach einer willkürlichen Handelsmethode, son- t auf seine wirkliche Zusammensetzung untersuchen will, so muß man nicht in r gewöhnlichen Retorte oder Fractionirkolben, sondern mit einem Dephleg- ionsaufsatz arbeiten, z. B. Linnemann's Dreikugelröhre mit Platindrahtnetzen,

[1]) Chem. News 43, 148; 250.

oder einem Dreikugelapparat von Le Bel-Henninger, oder auch d[illegible]
Hempel vorgeschlagenen, mit Glasperlen gefüllten Röhre, Fig. 137 (a. [illegible]
welche ebenso wirksam, dabei aber einfacher und weniger zerbrechlich ist.
der Glasperlen wird von manchen eine metallische Füllung, am einfach[illegible]
Bleischrot (vorgeschlagen von Monnet), als wirksamer vorgezogen.

Folgende Resultate, welche mit derselben Originalprobe von Nickels
drei verschiedenen Methoden destillirt wurden, zeigen die großen hierbei a[illegible]
den Unterschiede:

	A 90 proc. Benzol nach der gewöhnlichen Methode destillirt Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$	B Dasselbe, aber nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs Specif. Gew. bei $15^1/_2{}^0$	C Wie B, aber mit d[illegible] Dreikug[illegible] destillirt Specif. Gew. [illegible] $15^1/_2{}^0$
Specifisches Gewicht	0,884	0,881	0,881
Der erste Tropfen kommt bei .	79,5°	83,4°	—
5 Proc. kommen bei	—	84,2	81,25°
10 „ „ „	—	84,3	82,0
20 „ „ „	—	85,0	82,3
25 „ „ „	84,0	—	—
30 „ „ „	85,0	85,8	83,0
40 „ „ „	85,4	86,4	83,5
50 „ „ „	86,4	87,1	84,7
60 „ „ „	88,0	88,3	85,3
70 „ „ „	90,0	90,0	86,5
80 „ „ „	93,0	93,0	89,3
90 „ „ „	100,0	100,0	100,0
95 „ „ „	—	112,4	111,8

Durch wiederholte Fractionirung einer größeren Menge mit dem Dreik[illegible]
apparat ꝛc. erhielt Nickels folgende Resultate für die wirkliche Zusammens[illegible]
dieses Benzols:

Schwefelkohlenstoff (entfernt durch alkoholisches Kali) .	1,5	Proc.
Leichte Kohlenwasserstoffe, specif. Gew. 0,872 (nicht nitrirbar; vermuthlich hauptsächlich Amylen)	3,5	„
Benzol, C_6H_6, specif. Gew. 0,885, innerhalb 2° destillirend	78,4	„
Toluol, C_7H_8, „ „ 0,8715, „ 2° „	16,6	„

Specielle Vorschriften für quantitative Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs im Benzol sind die folgenden. Nickels verwandelt das bei dem oben angeführten Verfahren (S. 425) gebildete xanthogensaure Kali in das Kupfersalz und wägt das letztere. Holland & Phillips[1]) geben 2 ccm des Benzols in ein Stück Verbrennungsrohr von etwa 30 cm Länge, welches an einem Ende zugeschmolzen und am anderen Ende so ausgezogen ist, daß ein Trichter entsteht; dazu setzen sie 5 ccm einer Lösung, welche 240 g Fe_2Cl_6 in 1 Liter enthält und 10 ccm starke Ammoniakflüssigkeit. Das Rohr wird sorgfältig zugeschmolzen und gut geschüttelt, dann in ein Tuch gewickelt und etwa eine Stunde in kochendes Wasser gelegt. Hierauf läßt man es abkühlen und öffnet es. Folgende Reaction hat zunächst stattgefunden:

$$CS_2 + 4NH_5O = NH_4.CNS + (NH_4)_2S + 4H_2O;$$

aber die Gegenwart des Eisenchlorides bewirkt es, daß der Schwefel des Schwefelammoniums in FeS übergegangen ist. Dieses wird nun zusammen mit dem Schwefel des Rhodanammoniums in folgender Weise oxydirt. Der Inhalt der Röhre wird in einen $1/2$-Literkolben gebracht und durch sorgfältiges Eindampfen über einem Bunsenbrenner bis eben zur Trockniß gebracht. Nun setzt man 20 ccm rauchende Salpetersäure zu und kocht bis beinahe zur Trockniß. Wenn noch unoxydirter Schwefel vorhanden ist, so muß man etwas mehr Salpetersäure zusetzen. Zuletzt setzt man Salzsäure und ein wenig Wasser zu, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure wie gewöhnlich mit Chlorbarium. — Da man unmöglich alles Schwefeleisen durch Wasser allein aus der Röhre herausbringen kann, so thut man dies durch Salzsäure mit Zusatz von einigen Körnchen chlorsauren Kalis.

Holland & Phillips haben die Genauigkeit dieser Methode durch eine Anzahl sehr gut stimmender Versuche mit Mischungen von bekannten Mengen CS_2 und absolut reinem Benzol dargethan. Sie erhielten danach aus verschiedenen Proben von Handelsbenzol folgende Resultate:

Gewöhnliche Theerbenzole aus Lancashire:

50 procentiges Benzol enthielt	a) 1,165;	b) 0,825;	c) 0,894	Proc.	CS_2,
90 „ „ „	a) 1,625;	b) 1,975;	c) 1,930	„	„
Toluol „	a) 0,164;	b) 0,170		„	„

Carburir-Benzol (verschiedene Proben):

0,178; 0,131; 2,450; 0,134; 0,246 Proc.

Gewöhnliche rohe Naphta: 0,143; 0,207 Proc.

Speciell gereinigtes Benzol: 50 procentiges: 0,192; 90 procentiges: 0,204.

„Reines Benzol" von verschiedenen Chemikalienhändlern: 0,716; 0,551; 0,722; 0,684.

Sie fügen hinzu, daß ihre Methode allerdings auch den Schwefel aller anderen etwa im Benzol enthaltenen Schwefelverbindungen mit bestimmt, aber

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 296.

daß diese Substanzen nur in geringen Mengen vorkommen und ja ebenfalls Verunreinigungen sind. (Nach freundlicher privater Auskunft von Victor Meyer wird aber Thiophen durch obige Behandlung nicht angegriffen.)

Eine specielle Methode zur Bestimmung der drei isomeren Xylole und der Neutralöle im Handelsxylol ist von Levinstein[1]) mitgetheilt worden. Sie basirt auf dem Verhalten dieser Körper gegen Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure und rauchendes Vitriolöl. Dies ist sehr wichtig, da das Handelsxylol, obwohl es innerhalb zwei Graden siedet, doch die drei Isomeren, von denen nur Metaxylol technisch wichtig ist, in sehr verschiedener Menge enthält. Folgendes ist seine Methode.

A. Bestimmung von Metaxylol und Paraffinen.

Man erwärme 100 ccm des rohen Xylols in einem Sandbade auf 100° zusammen mit verdünnter Salpetersäure (40 ccm Säure von 1,40 + 60 Wasser) $^1/_2$ bis 1 Stunde, oder bis keine rothen Dämpfe mehr fortgehen, unter tüchtigem Mischen der Säure mit den Kohlenwasserstoffen; dann trennt man letztere ab, setzt zu ihnen einen Ueberschuß von Aetznatron und destillirt im Dampfstrom. Das Destillat besteht aus Metaxylol und etwas Paraffinen. Die Kohlenwasserstoffe werden von dem Wasser getrennt und mit ihrem $1^1/_2$ fachen Volum concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde gut durchgeschüttelt, wobei das Metaxylol in Lösung geht, während die Paraffine unverändert bleiben. Statt obige Mischung zu destilliren, genügt es, sie nochmals mit Natronlauge zu waschen, da das Ortho- und Paraxylol in Toluolsäure und deren Nitroverbindungen verwandelt worden sind, welche durch das Natron entfernt werden, während das Metaxylol durch die Behandlung mit verdünnter Salpetersäure sehr wenig verändert wird. Da man die Zahl der Cubikcentimeter von Metaxylol und Paraffin, und die der Cubikcentimeter von Paraffinen für sich kennt, so zeigen diese sofort den Procentgehalt an.

B. Bestimmung des Paraxylols.

Man schüttele 100 ccm des rohen Xylols mit 120 ccm concentrirter Schwefelsäure von 1,84 eine halbe Stunde unter Abkühlung, bis nichts mehr aufgelöst wird, und läßt absitzen. Die rückständigen Kohlenwasserstoffe, welche aus Paraxylol und Paraffinen bestehen, werden abgesondert, gemessen und kurze Zeit auf dem Wasserbade mit rauchendem Vitriolöl von 20 Proc. Anhydritgehalt erwärmt; man läßt absetzen, trennt die Paraffine von der Säure und mißt sie.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 77; vgl. Jacobsen, S. 106.

C. Bestimmung des Orthoxylols.

In gewöhnlichem Xylol aus englischem Gastheer kann man das Orthoxylol durch Differenz bestimmen, nachdem seine beiden Isomeren und die Paraffine wie oben direct bestimmt worden sind. Aber da Toluol, Cumol und Cymol ebenfalls durch verdünnte Salpetersäure angegriffen werden, so muß man ein Product, welches sie enthält, wie folgt behandeln. Man geht erst wie in B. voran, um das Paraxylol und die Paraffine aus dem rohen Xylol abzuscheiden; verwandelt dann die Ortho- und Metasulfosäure in ihre Kalksalze und darauf in die Natronsalze und concentrirt die Lösung der letzteren, worauf das Orthosalz in großen Prismen herauskrystallisirt, während das Metasalz in Lösung bleibt. Man engt die Mutterlauge weiter ein und krystallisirt die ersten und zweiterhaltenen Krystalle um. Das Orthosalz wird dann in großen, wohlausgebildeten Krystallen erhalten, die man leicht von den undeutlichen Krystallen des Metasalzes unterscheiden kann, wenn solche damit vermischt sind. Schottische Xylole geben das Orthosalz viel weniger leicht als englische, selbst wenn die letzteren viel weniger Orthoxylol enthalten, vermuthlich wegen der durch die Anwesenheit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen hervorgebrachten Complication. — Die Methode B. und die soeben beschriebene haben wenig praktischen Werth, da der Käufer nur den Gehalt an Metaxylol kennen lernen will; aber die Methode B. ist eine gute Controle für A.

Levinstein erhielt auf diesem Wege folgende Resultate mit verschiedenen Handels-Xylolen:

Ursprung	Spec. Gew. bei 19°	Destillirt bei °C.	Metaxylol	Paraxylol	Ortho-xylol	Paraffine
Reines, nach Meth. B. erh. Metaxylol . .	0,8668	142—143	100	0	0	0
Englisches (aus Theer von Manchester) . .	0,8629	134—140	87	6	4	3
„ „ „ „ „ . .	—	140—143	87	4	6	3
„ „ „ „ „ . .	—	141—145	83	5	7	5
„ „ „ „ „ . .	0,8660	138—141	79	3	15	3
Schottisches	0,8574	134—140	72	8	12	8
Unbekannt	—	139—141	70	5	15	10
Englische und Schottische gemischt	0,8605	134—141	81	10	3	6
„ „ „ „	—	136—142	86	6	4	4
„ „ „ „	0,8613	136—141	86	6	2	6
„ „ „ „	—	140—141	86	3	5	6
?	0,8600	136—142	85	6	3	6
Xylol aus Leuchtgas	—	138—144	47	8	13	26

Levinstein selbst beansprucht nur annähernde Genauigkeit für seine Methode. A. Reuter[1]) wirft gegen sie ein, daß sehr verdünnte Salpetersäure die Isomeren des Metaxylols nicht vollständig entfernt, daß aber Säure von der von Levinstein vorgeschriebenen Concentration auch auf Metaxylol wirkt und es in Metatoluolsäure verwandelt. Auch wird Paraxylol von gewöhnlicher Schwefelsäure angegriffen, wenn auch weniger als seine Isomeren. Die Anwesenheit von Paraffinen vermehrt die Widerstandsfähigkeit der Isomeren bedeutend. Endlich kann Paraffin von den letzten Spuren von Xylol nur durch einen großen Ueberschuß von rauchender Schwefelsäure getrennt werden.

Die Analysen von Levinstein vertragen sich auch nicht mit der Angabe von Noelting, Witt und Forel[2]), wonach sie in käuflichem Xylol stets mindestens 25 Proc. Paraxylol gefunden hätten.

Radziszewski und Wispek[3]) geben an, daß man sehr kleine Mengen von Paraxylol in Meta- und Orthoxylol durch Behandlung mit einer ungenügenden Menge Brom auffinden kann, z. B. 24 Thle. Brom auf 10 Thle. Xylol; in diesem Falle scheidet sich das Paraxylol bei der Abkühlung zuerst aus, in Form eines pulverigen Niederschlags vom Schmelzpunkt 143,5°.

Eine Methode zur Trennung der beiden Trimethylbenzole (Pseudocumol-Mesitylen) ist von Jacobsen[4]) beschrieben worden, begründet auf Umwandlung derselben in Sulfamide, Trennung dieser durch Alkohol und Regenerirung der Kohlenwasserstoffe durch rauchende Salzsäure. Bis jetzt hat diese Methode kein technisches Interesse.

Untersuchung von Rohnaphta (Vorlauf rc.) auf Endproducte.

Eine hierauf bezügliche Abhandlung ist von G. E. Davis[5]) veröffentlicht worden. Er erwähnt, daß die gewöhnlich angewendete Methode die ist, eine gewisse Menge, meist 110 ccm, in einer tubulirten Glasretorte zu destilliren und die bis 120° übergehende Menge aufzufangen, wobei die Thermometerkugel die ganze Zeit in der siedenden Flüssigkeit versenkt bleibt (vgl. S. 370). Man verkauft den Artikel meist auf die Grundlage eines Durchschnittsergebnisses von 30 Proc. bei 120°, mit einem Preiszu- oder abschlag für jeden Grad oder jedes Procent darüber und darunter in vorher bestimmten Grenzen. Für diese Probe spricht nichts als ihre Einfachheit und die Käufer können dabei großen Verlust erleiden, wenn sie nach dieser Probe kaufen müssen, ohne ein Muster zur eigenen Untersuchung zu erhalten. Rohnaphta hat nur Werth im Verhältniß ihres Gehaltes an Benzol, Toluol und Auflösungsnaphta; aber die Destillation bis 120° macht keinen Unterschied zwischen diesen Producten, und sagt nichts über den Verlust beim Waschen mit Säure und Alkali. — Eine viel bessere Probe als obige ist es, wenn man 100 ccm der Naphta in einem 200 ccm-Kolben so

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, S. 2028. [2]) Ebendas. 1885, S. 2068. [3]) Ebendas. 1885, S. 2080. [4]) Ebendas. 1876, S. 256; vgl. Armstrong, ebendas. 1878, S. 1697. [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 645.

destillirt, daß die Thermometerkugel gerade über dem Boden des Kolbens schwebt. Das Destillat wird in einem graduirten 100 ccm-Cylinder aufgefangen und die Procentigkeit bei

100 — 110 — 120 — 140 — 170 und 200°

abgelesen. Die bei 140° übergegangene Menge wird nochmals destillirt und die Procentigkeit bei 100 und 120° notirt. (Dies stimmt fast ganz genau mit der von mir schon in meinem Buche von 1867 gegebenen Vorschrift.) Alles was bei der zweiten Destillation bis 100° übergeht, wird Benzol (B) genannt; was dabei zwischen 100 und 120° übergeht, heißt Toluol (T). Beste Naphta (N_1) ist das, was zwischen 120° bei der zweiten, und 170° bei der ersten Destillation übergeht; Secunda-Naphta (N_2), was bei der ersten Destillation zwischen 170° und 200° übergeht, und Creosot (C) der Rest. Folgendes sind einige nach dieser Methode ausgeführte Proben:

Specif. Gew.	Erste Destillation						Zweite Destillat.		Producte				
	100°	110°	120°	140°	170°	200°	100°	120°	B	T	N_1	N_2	C
0,886	2	22	42	67	88	94	23	53	23	30	35	6	6
0,893	11	30	50	72	88	95	27	56	27	29	32	7	5
0,903	2	14	23	56	78	92	23	42	23	19	36	14	8
0,915	0	2	11	39	73	94	7	26	7	19	47	21	6
0,917	2	16	34	57	75	87	22	43	22	21	32	12	13
0,940	2	10	21	42	59	69	23	36	23	13	6	17	10

Diese Methode ist jedoch noch nicht genau genug. Die Wiederdestillation einer großen Menge der verschiedenen Fractionen ergab folgende Resultate:

B . . .	85°	90°	95°	100°	110°	120°
	2	48	71	80	90	95 Proc.
T. . . .	100°	110°	120°	130°	135°	
	47	75	86	94	96 Proc.	
N_1 . . .	130°	140°	150°	160°	170°	180°
	13	43	63	79	91	93 Proc.
N_2 . . .	160°	170°	180°	190°	200°	
	2	31	55	74	87 Proc.	

Das „Kreosot“ krystallisirt zu einer festen Masse (wohl Naphtalin). Obiges zeigt, daß das „Benzol“ nur 80 procentiges, das „Toluol“ beinahe ein 50/90 proc. Benzol, die Naphta N_1 und N_2 Gemische von Auflösungsnaphta und Leichtöl sind. Auch nimmt diese Methode keine Rücksicht auf den Verlust beim Waschen mit Säure und Alkali.

In einem speciellen Falle ergaben 1600 Gallonen Rohnaphta bei der Untersuchung nach dieser Methode:

25 B, 23 T, 32 N_1, 10 N_2, 10 C.

Nach dem Waschen hinterblieben 1200 Gallonen, welche ergaben:

26 B, 14 T, 24 N_1, 9 N_2, 27 C.

Bei der Aufarbeitung dieser Menge in einer Blase von bester Construction erhielt man:

348	Gallonen	90 procentiges Benzol . . .	= 23	Proc.
362	„	50 „ „ . . .	= 24	„
156	„	Auflösungsnaphta	= 10	„

Hiernach würde diese Probe viel mehr Auflösungsnaphta (und weniger 50 procentiges Benzol) haben vermuthen lassen, als wirklich der Fall war.

Davis empfiehlt nun folgende Methode, welche thatsächlich mit den allgemeinen von mir früher gegebenen Vorschriften[1]) stimmt. 200 ccm der Rohnaphta werden mit 20 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem kugelförmigen Scheidetrichter mit Glasstopfen von 300 ccm Inhalt 5 Minuten gut durchgeschüttelt, absitzen gelassen und die Säure sorgfältig abgelassen, so daß keine Naphta mitläuft. Zuweilen ist es besser, zweimal mit je 10 ccm Säure zu waschen. Nun wäscht man zweimal mit je 30 ccm Wasser, läßt das Wasser sehr sorgfältig ablaufen, setzt 30 ccm Natronlauge von 1,060 zu und wäscht wieder mit Wasser. Das Volum der gewaschenen Naphta wird in einem graduirten Cylinder gemessen. Jetzt ist alles zur Destillation fertig. Man mißt so viel weniger als 100 ccm der gewaschenen Naphta ab, als der Waschverlust in Procenten beträgt, und giebt sie in einen 200 ccm-Kolben mit Glinsky'schen oder LeBel-Henninger'schen Fractionirröhren (oder auch Hempel's Perlenröhre, Fig. 137, S. 425). Diesen verbindet man mit einem Liebig'schen Kühler gewöhnlicher Art und erhitzt mit einem Rosenbrenner (Fig. 135, S. 421), wobei die Flamme so regulirt wird, daß alle 2 Secunden ein Tropfen kommt. Man destillirt, bis das Thermometer 120° erreicht hat, und fängt in einem graduirten Cylinder auf. Nun wechselt man die Vorlage und fängt alles bis 170° Uebergehende auf. — Das Destillat bis 120° besteht wesentlich aus Benzol und Toluol, das zwischen 120 und 170° kommende ist Auflösungsnaphta, der Rest Kreosot. Die Auflösungsnaphta, welche in diesem kleinen Apparat erhalten wird, giebt den ersten Tropfen bei 125° und 90 Proc. bei 160° ab, was der meist im Großen gewünschten Qualität entspricht. — Die Zusammensetzung des Destillates bis 120° variirt etwas bei verschiedenen Proben von Rohnaphta. In Davis' eigenem Falle wurden die bei vielen Analysen erhaltenen Mengen gesammelt, gemischt, wie gewöhnlich für 90- und 50 procentiges Benzol probirt und zeigten dann 64 Proc. bei 100° und 93 Proc. bei 120°. Nach Davis sei es leicht, mittelst seiner Probirmethode die specificirten Mengen von 90- und 50 procentigem Benzol ohne jede Ueberwachung direct aus der Blase ab-

[1]) Ausgabe von 1882, S. 234 u. 235.

zunehmen, ohne daß Irrthümer zu besorgen wären. Folgende Tabelle giebt eine Vergleichung der Resultate der älteren Methode mit der neuen:

Specif. Gew.	Alte Methode Proc. bei 120°	Verbesserte Meth. (S. 430)					Davis' Methode				
		B	T	N_1	N_2	C	Waschverlust	Proc. bei 120°	Ergebniß bei 100°	Proc. Auflösgs.-Naphta	Kreosot
0,886	42	23	30	35	6	6	13,5	50	60	23	27
0,902	31	19	22	35	15	9	18,5	46	59	19	36
0,908	29	17	23	39	13	8	10,5	45	64	23	32
0,924	32	30	13	27	15	15	16,5	47	58	13	40

Um schnell die Mengen von 90 procentigem Benzol, 50 procentigem Benzol und Toluol zu finden, die man aus der Blase abziehen kann, hat Davis folgende Tabelle construirt:

A. Mischungen von 90 proc. und 50 proc. Benzol.

90 Proc.	50 Proc.	Erster Tropfen	Proc. bei 100°	Proc. bei 120°
0	100	92°	50	90
5	95	92	51	92
10	90	91	51,5	92
15	85	91	53	92
20	80	90	55	92
25	75	90	60	93
30	70	90	65	93
35	65	90	67	94
40	60	88	69	94
45	55	88	70	94
50	50	87	71	94
55	45	87	73	94
60	40	86	76	95
65	35	86	78	95
70	30	86	79	96
75	25	85	84	96
80	20	85	84	97
85	15	84	86	97
90	10	84	88	Trocken
95	5	84	89	„
100	0	84	90	„

B. Mischungen von 50proc. Benzol und käuflichem Toluol.

50proc. Benzol	Toluol	Erster Tropfen	Proc. bei 100°	Proc. bei 105°	Proc. bei 110°	Proc. bei 120°
100	0	92°	50	68	80	91
95	5	93	45	64	76	91
90	10	94	33	60	73	90
85	15	94	30	58	73	90
80	20	95	28	57	72	90
75	25	95	26	55	71	90
70	30	96	22	48	67	90
65	35	96	19	47	65	90
60	40	96	15	46	65	90
55	45	97	12	44	65	90
50	50	98	8	42	64	90
45	55	98	4	34	57	90
40	60	99	0	26	56	90
35	65	100	0	25	55	90
30	70	100	0	23	53	90
25	75	100	0	21	53	90
20	80	100	0	16	48	90
15	85	101	0	14	46	90
10	90	102	0	13	45	90
5	95	103	0	10	44	90
0	100	103	0	0	39	90

C. Mischungen von 90proc. Benzol mit käuflichem Toluol.

90proc. Benzol	Toluol	Erster Tropfen	bei 100°	bei 105°	bei 110°	bei 120°
0	100	103°	0	7	50	94
5	95	102	0	21	59	94
10	90	101	0	30	66	94
15	85	100	0	38	68	95
20	80	97	9	43	73	95
25	75	95	16	53	76	95
30	70	95	23	59	78	96
35	65	94	33	60	80	96
40	60	93	43	66	82	96
45	55	92	46	71	85	97
50	50	91	52	72	86	97
55	45	91	58	76	86	97
60	40	91	60	78	88	97
65	35	90	65	81	89	97
70	30	89	71	83	91	97
75	25	88	75	85	91	98
80	20	87	77	87	92	98
85	15	86	83	89	93	98
90	10	85	85	91	94	Trocken
95	5	84	88	93	95	"
100	0	84	90	94	96	"

Die Werthschätzung von Rohnaphta kann bei richtigem Probiren leicht gemacht werden. Davis giebt dafür folgendes Beispiel, wobei ein Muster nach seinem Verfahren ergab:

Verlust beim Waschen $18^1/_2$ Proc.
Destillat bis 120° 45 Proc.
Rectification desselben $= \frac{100^0}{71} \frac{120^0}{94}$ (d. h. 50 Proc. an 90 proc. und 50 Proc. an 50 proc. Benzol, nach Tabelle A.)
Destillat bis 170° 10 Proc.
Rectification desselben $\frac{126^0}{0} \frac{160^0}{92}$.

Die wirklich im Großen erhaltenen Mengen waren:

90 proc. Benzol . .	23	Proc. zu 1 sh. 7 d. im Faß ab Goole
50 „ „ . .	24	„ „ 1 „ 4 „ „ „ „ „
Auflösungsnaphta . .	10,4	„ „ — „ 9 „ „ „ „ „

Test derselben $\frac{130^0}{1} \frac{160^0}{94}$.
Verlust beim Waschen 20 Proc.

Wenn man per Gallone 2 d. für Fastage, 2 d. für Fracht und 1 d. für Diverse (Leckage, Supertara ꝛc.) abzieht, so bleibt ab Fabrik für

90 proc. Benzol	23	Gallonen à	1 sh. 2 d.	= 322 d.
50 „ „	24	„	„ — „ 11 „	= 264 „
Auflösungsnaphta	10	„	„ — „ 4 „	= 40 „
				626 d.,

also $6^1/_4$ d. pro Gallone der Rohnaphta, woraus der Fabrikant zu bezahlen hat: den Preis von Rohnaphta, Schwefelsäure, Aetznatron oder Kalk, Lohn, Dampf, Reparaturen, Abschreibung, Diverse und seinen Fabrikationsgewinn, wenn ihm ein solcher übrig bleibt.

Meist werden viel weniger complicirte Regeln als die von Davis zur Prüfung der Rohnaphta angewendet.

Folgende Regeln sind aus meiner eigenen Praxis entnommen; sie sind rein empirisch, gestatten aber doch sehr annähernde Schlüsse auf die im Großen zu erwartenden Resultate auf Grund von kaum $^1/_4$ Stunde dauernden Laboratoriumsdestillationen.

1. Man destillirt 100 ccm des Oeles aus einer Glasretorte oder einem Fractionirkolben und fängt a) das Destillat bis 140°, b) das von 140 bis 170° auf, indem man jedesmal, wenn die betreffende Temperatur erreicht ist, die Lampe wegzieht und das im Kühlrohr befindliche Oel ablaufen läßt, ehe man die Vorlage wechselt; dies macht einen Unterschied von mehreren Procenten aus. Man habe z. B. 68 ccm bis 140° und 18,5 ccm von 140 bis 170° erhalten.

2. Das erste Destillat, hier also 68 ccm, wird rectificirt und das bis 100° Uebergehende aufgefangen, mit Nachlaufen des nach Wegziehen der Lampe noch übergehenden Oeles. Es betrage dieses z. B. 24 ccm. Diese Menge mit 2 multiplicirt giebt die Menge des zu erwartenden 50 procentigen Benzols an; hier also betrüge dies 48 Liter aus 100 Liter Vorlauf.

3. Das Product a) der ersten Destillation bis 140° (also 68 ccm), abzüglich des nach Nr. 2 gefundenen 50 procentigen Benzols (hier also 48 ccm) giebt das Volum der besten, zum Carburiren und Kautschukauflösen dienenden Naphta; hier also 68 — 48 = 20.

4. Das Gesammtproduct der ersten Destillation bis 170° (hier also 86,5 ccm), zunächst vermindert um 15 Proc. für Reinigungs- und Destillationsverlust, sodann um die nach Nr. 2 und 3 gefundenen Mengen von 50 procentigem Benzol und bester Naphta, giebt die zu erwartende Menge von Brennnaphta. Also 86,5 — 13 = 73,5; 73,5 — 68 = 5,5 Liter aus 100 Liter Vorlauf. (Ein Verlust von 15 Proc. ist schon als Maximum anzusehen; bei sorgfältiger Arbeit verliert man nicht über 10 Proc., meist bei der chemischen Reinigung.)

5. Die Differenz ist als zum Schweröl gehender Rückstand zu rechnen. In unserem Falle finden wir also aus 100 Liter Vorlauf:

48,0	Liter	50 proc. Benzol,
20,0	„	beste Naphta,
5,5	„	Brennnaphta,
15,0	„	Verlust,
11,5	„	Schweröl,
100,0.		

Wenn man schwerer flüchtige Oele zu prüfen hat, z. B. Leichtöl, so nimmt man etwas mehr in Arbeit, etwa 200 bis 300 ccm, destillirt bis 180° und unterwirft dieses Destillat ganz denselben Operationen und Berechnungsregeln, wie sie eben für Vorlauf entwickelt worden sind.

Neuerdings probiren die meisten Fabriken ihre Rohnaphta durch Destillation mit Fractionir-Aufsätzen, und bekommen dadurch recht brauchbare Anhaltspunkte für die Menge der im Großen zu erwartenden Producte.

Aufbewahrung und Transport des Benzols &c.

Zur Aufbewahrung des Benzols und der Naphta eignen sich ausschließlich schmiedeeiserne Gefäße von beliebigen Dimensionen, in Kasten- oder Cylinderform. Da die Theeröle viel leichter in flüssiger und dampfförmiger Form durch die Fugen der Gefäße hindurchgehen, als etwa Wasser, und da die Dämpfe derselben dabei mit der Luft leicht entzündliche und selbst explosive Gemenge bilden, so müssen die Vorrathsgefäße erstens mit besonderer Sorgfalt angefertigt, und zweitens vor irgend welcher Berührung mit Feuer geschützt sein. Man nietet sie aus

)glichst großen Blechen, also mit möglichster Verringerung von Fugen, und
rstemmt diese höchst sorgfältig. Man kann bei wirklich guter Arbeit darauf
hnen, daß keine irgend erhebliche Verdunstung stattfindet. Die Gefäße werden
ßen mit einem guten Theerfirniß (S. 244) überzogen; doch sollte dies gerade
st geschehen, wenn die Fugen etwas eingerostet und dadurch dichter geworden
ıd. Die Vorrathsbehälter sind mit einer Einfüllöffnung, einem Mannloche und
ei Ablaßhähnen versehen, wovon der eine, ein wenig über dem Boden, zum
wöhnlichen Ausfüllen in die Versandtgefäße, der andere, im Boden selbst, zum
tweiligen Ablassen des sich unten sammelnden Wassers und Schlammes dient.
!eist werden die Behälter auf Pfeilern so hoch aufgestellt, daß man die Versandt-
ßer unmittelbar aus ihnen füllen kann. An manchen Orten jedoch zieht man
ı Freien, auch wohl theilweise im Boden, lagernde Cylinder u. dgl. vor, der
ringeren Feuersgefahr wegen. Jedenfalls sollte aus demselben Grunde das
.gerhaus etwas entfernt von allen Feuerstellen, am besten als offener Schuppen,
gelegt sein. Seine Beleuchtung, welche meist unnöthig sein wird, darf jeden-
ls nur durch Reflectoren von außen stattfinden.

Zum Transport des Benzols 2c. bedient man sich sehr guter eichener Fässer
Spiritusfässer), welche am besten, ganz wie die Petroleumfässer, durch Ausgießen
:t einer dünnen Leimlösung dichter gemacht werden, besser jedoch dicht genieteter
erner Fässer.

Zur augenblicklichen Dichtung kleinerer Lecke kann man Seife anwenden,
lche von Naphta nicht angegriffen wird. Bei größerem Drucke nützt dies jedoch
hts. Auch Leim wird von Benzol 2c. nicht angegriffen.

Anwendung des Benzols und der Naphta.

Levinstein[1]) schlägt die Productionsmöglichkeit von England für 1886 auf
Millionen Gallonen (= $13^1/_2$ Millionen Liter) an, wovon Deutschland
/2 Millionen (zu den von ihm selbst producirten 1/2 Mill.), England 1/2 Mill.,
:ankreich und andere Länder den Rest verbrauchen. Das meiste davon wird als
) — 50 — 40 proc. Benzol, und als nahezu reines Benzol, Toluol und Xylol in
r Farbenfabrikation gebraucht.

Die Verwendung des Benzols in den deutschen Farbenfabriken wurde 1880
n dem Vereine der deutschen chemischen Fabrikanten auf 1020 Tonnen monat-
h angeschlagen, von welcher Menge neun Zehntel aus England kommen[2]).
iervon dürften etwa zwei Drittel Benzol und ein Drittel Toluol sein. Die
erwendung des Xylols in Deutschland dürfte im Jahre 1880 etwa 200 bis
)0 kg täglich betragen.

Nitrobenzol, aus dem reinsten Benzol gemacht, wird unter dem Namen
Mirbanöl" als Substitut für Bittermandelöl in der billigen Parfümerie ver-
:ndet.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 351. [2]) Chem. Ind. 1880, S. 416.

Benzol ist auch wichtig als Lösungsmittel, sowohl in der Farbenfabrikation als auch sonst; am wichtigsten aber wegen seines ausgezeichneten Lösungsvermögens für Fette und Oele, worauf seine Anwendung als Fleckwasser, zur „chemischen Wäscherei“ 2c. begründet ist. In dieser Beziehung macht ihm das „Benzin“ aus Petroleum viel Concurrenz. Ein gutes häusliches Fleckwasser besteht aus 25 Thln. Benzol, 5 Thln. Aether und 5 Thln. absolutem Alkohol. Ein Fleckwasser zur Entfernung von Fett-, Theer-, Harz-, Wachs- und Säureflecken aus allen Arten von Stoffen wird dargestellt durch Vermischen von 10 Thln. Benzol mit 100 Thln. 90 procentigem Alkohol und 35 Thln. Salmiakgeist von 0,875. „Benzol-Magnesia“, d. h. gebrannte Magnesia, mit Benzol gesättigt, ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Entfernung von Fettflecken aus Stoffen, Elfenbein 2c.

Benzol löst auch viele Harze, Kautschuk, Guttapercha, Alkaloide 2c. Gegenüber dem Terpentinöl hat es den Vorzug, daß es durch den atmosphärischen Sauerstoff nicht verharzt wird und sich leicht durch Destillation wiedergewinnen läßt.

In der Fabrikation von Kautschukzeugen und auch in den meisten andern Fällen, wo das Benzol und seine Homologen als Lösungsmittel dienen, wäre es zu kostspielig und wegen zu großer Feuchtigkeit auch zu gefährlich, die wesentlich aus Benzol und Toluol bestehenden Producte zu verwenden, welche ihre eigentliche Verwerthung in der Farbenfabrikation finden. Daher werden die billigeren, etwas höher destillirenden Producte, welche wesentlich aus den drei Xylolen mit etwas Trimethylbenzolen und noch höher methylirten Producten bestehen, besonders als Auflösungsnaphta (solvent naphta) aufgefangen und verkauft. Wir haben S. 396 gesehen, was die speciellen Vorschriften der englischen Kautschukfabriken für diesen Artikel sind; ihr Verfahren ist von Knieß[1]) genau beschrieben worden. Seitdem es sich bezahlt macht, das Xylol für die Farbenfabrikation zu gewinnen, ist die Auflösungsnaphta ärmer daran, und kaum so werthvoll als früher für die Farbenfabrikation[2]).

Heeren[3]) giebt eine Tabelle der Löslichkeit von verschiedenen Kautschuksorten in „Benzol“, woraus man sieht, daß Unterschiede von 6 bis 25 Thln. Kautschuk auf 100 Thle. Benzol kommen. Ob hier reines Benzol oder Handelsbenzol oder Auflösungsnaphta des Handels gemeint sei, kann man nicht sehen.

90 procentiges Benzol dient zur Darstellung der feinsten Lacke und Firnisse, z. B. für photographische Zwecke. Von anderen Anwendungen der Benzole seien nur angeführt die (kaum praktisch gewordenen) zur Extraction von Jod[4]) und in der Zuckerfabrikation[5]).

Die nächst den Benzolen des Handels destillirenden Oele eignen sich, theils wegen ihres niedrigen Preises, theils gerade weil sie nicht zu flüchtig sind, sehr gut zum Carburiren des Leuchtgases, d. h. zur Verstärkung der Leuchtkraft eines armen Gases durch Dämpfe von Kohlenwasserstoffen. Fast von Beginn der Gasindustrie an sind Erfinder damit beschäftigt gewesen, das Gas durch Beimischung mit mehr Licht gebenden Substanzen anzureichern, und die Frage, ob

---

[1]) Dingl. Journ. 138, 442. [2]) Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 81 u. 82. [3]) Dingl. Journ. 221, 391. [4]) Wagner's Jahresber. 1866, S. 182. [5]) Ebendas. 1874, S. 674.

dies thunlich und vortheilhaft ist, kann noch nicht als völlig entschieden angesehen werden. Ob das Carburiren vortheilhaft sei oder nicht, läßt sich nicht von vornherein entscheiden, sondern nur, wenn man die Leuchtkraft eines bestimmten Gases, dessen Preis und denjenigen des Carburirungsöles in Betracht zieht. Jedenfalls eignen sich für diesen Zweck die Steinkohlentheeröle besser als Petroleumöle, gerade wegen ihres hohen Kohlenstoffgehaltes. Daß man die Leuchtkraft eines armen Gases dadurch sehr verbessern kann, steht völlig außer Frage; ob es aber nicht billiger ist, das Gas gleich bei seiner Bereitung reicher zu machen, ist eine andere Frage. Daß die Gasfachmänner das Carburiren öfter für eine Spielerei u. dgl. erklärt haben, kann hier nichts entscheiden, da sie hierbei als Partei interessirt sind, und auch das Mißlingen vieler Versuche widerlegt nicht die Meinung, daß in anderen Fällen, unter anderen Bedingungen, der Erfolg ein guter sein würde[1]).

Im Falle des „Wassergases“, welches an sich nicht leuchtend ist und daher auf irgend welchem Wege künstlich leuchtend gemacht werden muß, ist die Frage des Carburirens in Amerika schon längst im größten Maßstabe durchgearbeitet worden, und Hunderte von Gaswerken demonstriren die Möglichkeit davon jeden Tag. Aber die Frage, ob das Carburiren für gewöhnliches Leuchtgas am Orte sei, ist doch eine ganz andere. Diese Frage ist ausführlich behandelt und zu Gunsten des Princips der Carburirung entschieden worden durch einen Bericht von Letheby[2]).

Ich will nicht versuchen, bei dem ungeheuren Material in irgend welche Einzelheiten über die Beschreibung von Carburirapparaten einzugehen, sondern nur einige der einschlagenden Patente aufzählen. Von älteren seien erwähnt:

Mansfield (E. P. Nr. 11 960, 1847); Rolands (E. P. Nr. 1210, 1855); Longbottom (E. P. Nr. 660, 1854); Lacarrière (Bull. Soc. d'Encourag., Mai 1857, 21); anonym (Wagner's Jahresb. 1861, 683); Brooman (E. P. Nr. 2770, 1862); Gloessiner & Farenne (E. P. Nr. 67, 1862); Evans (E. P. Nr. 2618, 1861); Mongruel (E. P. Nr. 731, 1862); Wells & Myers (E. P. Nr. 2998, 1865); Reissig (Journ. f. Gasbel. 1865, 396); Phillips (Wagner's Jahresb. 1870, 733); Jungling (Bull. Soc. Chim. 1873, **20**, 331); Parody (ebend. 335); Young & Kitt (E. P., April 5, 1872); Bizot, Akar & Cie. (Fr. P. Nr. 94 576); Fogarty (Journ. f. Gasbel. 1874, 248); Hoyer & Stadelman (D. R.-P. Nr. 4723); Livesey & Kidd (D. R.-P. Nr. 2075); Stephan (D. R.-P. Nr. 3856); Anders (D. R.-P. Nr. 11 107); Richter & Triebel (D. R.-P. Nr. 12 150).

In England sind nach dem amtlichen Verzeichnisse allein zwischen 1859 und 1866 nicht weniger als 151 Patente zum Carburiren von Gas entnommen worden. Seit 1881 sind folgende Patente darüber ausgegeben worden (ohne Garantie der Vollständigkeit):

---

1) Vgl. Davis, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 2.
2) Chem. News **11**, 276.

1. Zum Carburiren von gewöhnlichem Leuchtgas.

Lascols (D. R.-P. Nr. 17495); Badt (15902); MacDonald (16642); Weston (16458); Delau (16669); Richter (16873); Wittamer (18248); Bale (19012); Hoßmann (22740); Bigreux (20853); Decker (26333); Thomas (E. P. Nr. 3359, 1883); Sutton (E. P. Nr. 4747, 1883); Delamar & Malandin (E. P. Nr. 15248, 1855); Little (E. P. Nr. 1578, 1884; 17108, 1885); Lindemann (D. R.-P. Nr. 32261); P. v. Richter (D. R.-P. Nr. 28784); Wallis & Ratcliffe (E. P. Nr. 1650, 1886); Parkes (E. P. Nr. 2950, 1886); H. E. A. Wallis (E. P. Nr. 10778, 1886); G. Symes (E. P. Nr. 8484, 1886); Livesey & Whitehouse (E. P. Nr. 9473, 1886); J. Dery (D. R.-P. Nr. 40207); H. Williams (D. R.-P. Nr. 40780).

2. Zum Carburiren von comprimirtem Gas.

Riedinger (D. R.-P. Nr. 19521); Dery (E. P. Nr. 8816, 1885).

3. Zum Carburiren von Luft.

Faignot-Chavé (D. R.-P. Nr. 16013); Bum (16441); Wittamer (18248); Pollack (26170; 30184); Schoth (26869); Muir (25960); Girandon (E. P. Nr. 4856, 1883); Henning (E. P. Nr. 12481, 1884); Debouteville & Malandin (E. P. Nr. 6652, 1884; Nr. 9598, 1886); Schnell & Read (E. P. Nr. 690, 1885); Dubos (D. R.-P. Nr. 29632); Carmien (D. R.-P. Nr. 33202); Bennett (E. P. Nr. 2258, 1886); H. Howell (E. P. Nr. 11713, 1886); Foord & Paddon (E. P. Nr. 11664, 1886); Girandon (Dingl. Journ. 262, 321); J. Roots (E. P. Nr. 13967, 1886); G. Lestang (Rev. industr. 1886, p. 273); L. Fuchs (D. R.-P. Nr. 35924); M. Herzog (Amer. Pat. Nr. 307042); F. J. Lothammer (D. R.-P. Nr. 38069); F. Drake (E. P. Nr. 7733, 1886).

Die nach Letheby's Vorschlage von der Londoner Cityverwaltung angenommene Vorschrift für Carburirungsnaphta (S. 395) muß ein Product ergeben, welches größtentheils aus Xylol besteht. Es war aber schon von Letheby nicht so gemeint, daß dasselbe besser carburiren solle, als Benzol oder Toluol, sondern er hatte nur dieses Product gewählt, weil es damals in der Farbenfabrikation keine Verwendung hatte und aus diesem Grunde billiger zu haben war. Durch eine Untersuchung von Knoblauch[1]) ist es festgestellt, daß in der That das Benzol dem Gewichte nach dem Gase die größte Leuchtkraft mittheilt, und daß die höheren Homologe desselben nur im Verhältniß ihrer Molecüle leuchtend wirken, indem nur der Kohlenstoff des Benzolkerns zur leuchtenden Ausscheidung

[1]) Bericht d. chem. Gesellsch. 1881, S. 240.

nmt, während derjenige der Methyl-Seitengruppen direct zu Kohlensäure ver-
:nnt. Es scheint jedoch unthunlich, reines Benzol zur Carburirung von Leucht-
s oder Luft zu verwenden, obwohl der erste, welcher Benzol im Großen dar-
llte, Mansfield, gerade dies im Auge hatte, da der hohe Werth des Benzols,
bst bei den jetzigen Preisverhältnissen, dem entgegensteht.

Man weiß sehr gut, daß, wenn ein Gas in anhaltendem Strome durch eine
lüssigkeit geleitet wird, welche mehrere flüchtige Substanzen von verschiedenen
:edepunkten enthält, dasselbe zuerst mehr von den flüchtigeren Theilen wegführen
rd, und daß mithin die Zusammensetzung der rückständigen Flüssigkeit sich be-
ndig ändern muß. Dies ist ein Uebelstand bei allen in der Praxis zugänglichen
ırburirflüssigkeiten, da sie alle solche Gemische von Substanzen sind. So gab
B. Carburirnaphta, welche nach Letheby's Vorschrift zusammengesetzt war,
ch Versuchen von Davis[1]) an die ersten 10000 Kubikfuß 3,25 Gallonen
= 15 Liter) der leichteren Oele ab, aber nach einiger Zeit wurde fast nichts
hr verdampft und der Siedepunkt der rückständigen Naphta war bedeutend
tiegen. Genau dasselbe trat ein bei 50procentigem Benzol und 90procentigem
nzol, welche unter gleichen Umständen etwa 15 Gallonen (= 68 Liter) an
000 Kubikfuß Gas abgaben. Dasselbe findet statt bei Gasolin und anderen
ischungen von Fett-Kohlenwasserstoffen. Diese unregelmäßige Verdampfung
: Oele ist eine große Schattenseite aller gemischten Flüssigkeiten, aber sie trifft
ht zu bei einer gleichförmigen Substanz, wie Naphtalin. Davis fand, daß
rückständigen Flüssigkeiten eine größere absolute Menge von den hochsiedenden
hlenwasserstoffen als ursprünglich enthielten; augenscheinlich nahm das Gas
s Benzol weg und ließ seine eigenen Kohlenwasserstoffe von niedrigerer Dampf-
ınnung in der Carburirflüssigkeit zurück, wodurch diese mehr und mehr un-
:ignet zur Bereicherung des Gases wurde.

Die Carburirung findet entweder dicht vor dem Gasbrenner oder in der
ısfabrik statt. Im ersteren Falle ist es lästig, daß man die Behälter mit der
ırburirflüssigkeit stets beschickt erhalten muß. Bei Naphtalin verursacht dies
oas weniger Mühe; aber dafür treten andere Unannehmlichkeiten ein (S. 361).
ie anscheinend leichtere Methode, das Gas in der Fabrik zu carburiren, leidet
der Schwierigkeit, zu verhindern, daß das Gas auf seinem Wege durch das
itungsnetz die Carburirflüssigkeit wieder ausscheidet. Die amerikanischen Wasser-
swerke „fixiren" daher den Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe, die mit dem
assergas gemengt werden, indem sie das Gemisch durch rothglühende Retorten
ten, oder in ähnlicher Weise. Hierbei treten augenscheinlich pyrogenetische
nsetzungen, ähnlich den S. 15 und 78 beschriebenen, ein.

Die höchst siedenden, bei der Dampfrectification erhaltenen Oele werden,
nn man sie nicht mit in die Auflösungsnaphta hineinarbeiten kann, als
rennnaphta verkauft.

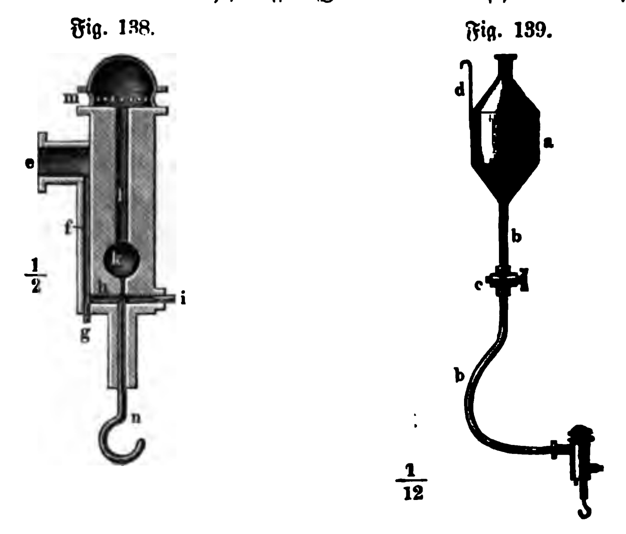
Die Steinkohlennaphta (rein oder mit Petroleumsprit gemischt) eignet sich
ht zum Brennen in gewöhnlichen Lampen oder überhaupt in geschlossenen

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 4.

Räumen; sie wird vielmehr in besonderen Lampen ohne Docht und Kamin gebrannt, welche selbst bei starkem Winde und Regen, wo Petroleum und selbst Rüböl den Dienst versagen, ihren Dienst leisten und in England zum Ersatze von Gasflammen in Fabriken, Hofräumen, Meßbuden und dergleichen dienen. Eine gute Naphta giebt auch wirklich ein sehr schönes, weißes Licht, welches namentlich unter den jetzigen Verhältnissen sehr billig ist und auch in Deutschland weit mehr Beachtung zu finden verdient, als dies bisher der Fall gewesen ist. Die dafür gebräuchlichen Lampen (Holliday's Patent) sind in den Fig. 138 und 139 abgebildet. Fig. 138 ist die Lampe selbst im Maßstabe von 1 : 12, Fig. 139 der Brenner im Maßstabe von 1 : 2. *a* ist der Naphtabehälter, von dem eine dünne Röhre *b* abwärts führt. Der Hahn *c* regulirt den Ausfluß. In dem Röhrenstücke von *b* bis zum Brenner liegt ein dasselbe fast ganz ausfüllender runder Docht, dessen Zweck nur der ist, das Ausfließen der

Fig. 138. Fig. 139.



Naphta ganz allmälig zu machen. Der Haken *d* dient zum Aufhängen. Am Brenner sieht man das Seitenrohr *e*, welches mit *b* in Verbindung steht und zum Eintritt der Naphta dient. Sie fließt in dem engen Canale *f* abwärts, welcher unten durch das mit Schraubengewinde versehene Drahtstückchen *g* abgeschlossen ist, ebenso wie der Canal *h* durch *i*. Die Naphta muß durch *h* in dem feinen Canal im Centrum des Brenners aufsteigen, welcher in eine quer durch den Brenner gehende Höhlung *k* mündet. Hier würde die Naphta abfließen, wenn nicht der Brenner schon vorher so weit erhitzt worden wäre, daß sie sofort verdampft. Der Dampf steigt, mit der durch *k* einströmenden Luft gemengt, in dem Centralcanale *l* in die Höhe, strömt durch die ringförmig angeordneten Löcher des Brennerkopfes aus und bildet beim Anzünden eine sternförmige Flamme. Der dadurch hervorgebrachte Zug genügt, um ein Austreten des Naphtadampfes ins Freie statt durch den Canal *l* zu verhüten. Durch den Schraubendraht *n* kann man die Oeffnung des feinen Mittelcanals von *h* nach *k*

reguliren; auch kann man an ihm ein Schälchen anbringen, um darin Naphta zur ersten Erwärmung des Brenners (bei geschlossenem Hahn *c*) anzuzünden. Anderenfalls steckt man den Brenner zu diesem Zwecke in ein Feuer. Wenn er warm genug ist, öffnet man den Hahn *c*, zündet den aus den Löchern von *m* ausströmenden Dampf an und regulirt durch *c* die Größe der Flamme. Einmal angezündet, bleibt der Brenner von selbst warm genug.

Wo die Brennnaphta ein wichtiger Artikel ist, wird dieselbe vortheilhaft mit Petroleumessenz gemischt, was sie für ihren Hauptzweck noch verbessert, und sie namentlich farblos erhält. Man kann dann auch die Petroleumessenz nach Abtreibung der Auflösungsnaphta in die Blase einpumpen und zugleich mit der Brennnaphta überdestilliren. Man sollte es dabei so einrichten, daß etwa gleiche Theile Steinkohlennaphta und Petroleumsprit dabei übergehen. Der Geruch des letzteren ist bei diesem Verhältnisse durchaus nicht mehr wahrzunehmen. Uebrigens kann man den Petroleumsprit auch nachträglich mit der Naphta mischen. Am besten eignen sich dazu die Sorten desselben, welche bis 170° größtentheils übergehen, aber unter 100° nur wenig abgeben.

Zum Schlusse wollen wir ein synoptisches Schema der Destillation des Steinkohlentheers geben, zur besseren Versinnbildlichung der Vorgänge, aber mit der ausdrücklichen Bemerkung, daß dieses Schema nur als ein Beispiel einer möglichen Verarbeitungsweise anzusehen ist, und nicht etwa von dem Verfasser für das unter allen Umständen beste Verfahren gehalten wird. Man wird im Gegentheil aus diesem Buche ersehen können, daß in vielen Fällen andere Verfahren im Einzelnen ebenfalls zum Ziele führen.

Schema der Steinkohlentheerdestillation.

(Die in Klammern beigesetzten Zahlen bezeichnen die Stellen dieses Werkes, wo die betreffenden Operationen genauer beschrieben sind.)

	Handelsproducte:
Entwässerung [172].	Ammoniakwasser
Destillation.	
I. Fraction bis 170° { Ammoniakwasser / Vorlauf [200, 369]. Rectificirt in Benzolblase [383]	
1. Product bis 110°, chemisch gewaschen [372], mit Dampf destillirt [385], giebt a)	90procentiges Benzol
b) Schwaches Benzol, geht zu I. 2.	
2. Product bis 140°, behandelt wie 1., giebt a) Erste Fraction	90procentiges Benzol
b) Zweite Fraction	50procentiges Benzol
c) Dritte Fraction, wird wieder destillirt	
d) Vierte Fraction	Auflösungsnaphta
3. Product bis 170°, behandelt wie 1. und 2., giebt	
a) Erste Fraction	Auflösungsnaphta
b) Zweite Fraction	Brennnaphta
c) Rückstand in der Blase, geht zu II.	

II. Fraction, von 170 bis 230° = Mittelöl [204, 206, 316]
Gewaschen mit Natronlauge [321], giebt

1. Oel, destillirt in Leichtölblase [367], giebt

a) Wässerige Lösung von Natronsalzen
b) Rohe Carbolsäure, wird gereinigt [328] und giebt α) ———— Carbolsäure
β) Abfallöle, gehen zu II. zurück.

III. Fraction, von 230 bis 270° = Schweröl (so lange noch nichts Festes sich ausscheidet) [286] kann auf Carbolsäure und Naphtalin behandelt werden;
gewöhnlich nur verwendet als ———— Kreosotöl zum Imprägniren
zuweilen geschieden [207, 293] in a) ———— (Kreosotöl zum Imprägniren)
b) ———— Schmieröl

IV. Fraction. Anthracenöl [208, 261]. Wird filtrirt oder kalt gepreßt, giebt
1. Oele, werden destillirt und geben [272]
a) festes Destillat, behandelt zusammen mit IV. 2.,
b) flüssiges Destillat, geht zu III. b) oder wird von Neuem destillirt,
c) Rückstand von Pech, Koks u. dgl.
2. Rückstand, wird heiß gepreßt [264] und giebt
a) Oele, behandelt wie IV. 1.
b) Rohanthracen, wird mit Naphta ꝛc. gewaschen [265] und giebt
α) Festen Rückstand ———— Anthracen
β) Lösung, wird destillirt und giebt
aa) Destillat-Naphta, wird von Neuem zum Waschen benutzt,
bb) Rückstand, best. aus Phenanthren ꝛc., wird verbrannt [267] zu ———— Lampenschwarz

V. Pech [238]. Benutzt als solches zu Briquettes [241] oder Firnissen [244] ꝛc. ———— Pech
Eventuell destillirt [251] und giebt
1. Rohanthracen, behandelt wie IV. 2.,
2. Schmieröl, geht zu III., resp. III. b),
3. Rückstand [257] ———— Koks

Zwölftes Capitel.

Quellen des Ammoniaks.

Ammoniak bildet sich in vielen Fällen, wenn Stickstoff und Wasserstoff im Entstehungszustande zusammentreffen; dieser Zustand braucht sogar nur bei einem dieser Körper vorhanden zu sein. So bildet sich z. B. Ammoniak, wenn ein Gemenge von Wasserstoff mit „salpetrigen Dämpfen", d. i. Gemengen der Oxyde des Stickstoffs, durch ein mit porösen Substanzen (am besten Platinschwamm) gefülltes, schwach erwärmtes Rohr geleitet wird; kalter Platinschwamm erhitzt sich in einem solchen Gemenge zum Glühen und bewirkt die Verbindung von N und H zu NH_3 mit großer Heftigkeit. Namentlich bewirkt aber Wasserstoff im Entstehungszustande die Bildung von Ammoniak aus Salpetersäure oder salpetriger Säure, schon bei den freien Säuren, aber noch besser in alkalischer Lösung, wozu man den Wasserstoff durch Aluminium oder Zink oder durch ein Gemenge von Zink und Eisen in Freiheit setzt. In concentrirteren Lösungen bewirkt schon Eisen allein die Zersetzung von Salpeter zu Ammoniak in Gegenwart von ätzenden Alkalien [1]). Auch Schwefelnatrium liefert bei Gegenwart von Natronhydrat mit Salpeter erhitzt Ammoniak; die näheren Bedingungen dieser in der Fabrikation von Aetznatron sehr wichtigen Reaction sind von Lunge und Smith genau studirt worden [2]).

Der Luftstickstoff vereinigt sich nach Schönbein direct mit den Elementen des Wassers zur Bildung von salpetrigsaurem Ammoniak:

$$2N + 2H_2O = NH_4 . NO_2,$$

und zwar tritt diese Reaction, wenn auch in minimem Maße, bei jeder Verdampfung von Wasser an der Luft ein. Schneller geht die Verbindung von freiem Stickstoff und Wasserstoff unter dem Einflusse des elektrischen Funkens oder der stillen elektrischen Entladung vor sich, jedoch stets in sehr unvollständiger Weise, indem die Gegenreaction der Zersetzung durch diese Agentien bald eintritt.

Ammoniak entsteht ferner durch die Zersetzung von Cyanverbindungen unter dem Einfluß von Feuchtigkeit. Das cyansaure Kali zersetzt sich in Lösung sehr schnell unter Bildung von Ammoniak: $KNCO + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3$. Auch die Cyanüre geben zum Theil ihren Stickstoff bei Berührung mit Wasser,

---

[1]) Lunge, Chem. Ind. 1883, S. 302; neue Versuche Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 287. [2]) Chem. Ind. 1883, S. 298 bis 317.

besonders in Form von überhitztem Wasserdampf, als Ammoniak ab; hierauf beruhen verschiedene Vorschläge zur technischen Gewinnung von Ammoniak.

Am wichtigsten für das Naturganze ist die Bildung von Ammoniak bei der Fäulniß aller organischen, stickstoffhaltigen Substanzen, um so mehr, als auch die salpetersauren Salze, welche in der Natur vorkommen, größtentheils wohl durch Oxydation von Fäulniß-Ammoniak entstanden sind. Am leichtesten zu verfolgen ist die Ammoniakbildung bei der Zersetzung des Harnstoffs, weil dieser, als Amid der Kohlensäure, nur Wasser aufzunehmen braucht, um in kohlensaures Ammoniak überzugehen: $CO(NH_2)_2 + 2H_2O = CO_3(NH_4)_2$. Aber auch die anderen organischen Stoffe geben bei der Fäulniß ihren Stickstoff entweder ganz oder doch großentheils in Form von Ammoniak ab.

Am wichtigsten für technische Zwecke ist der Umstand, daß die stickstoffhaltigen organischen Stoffe auch beim Erhitzen unter Luftabschluß, also bei der trockenen Destillation, ihren Stickstoff, allerdings nur theilweise, in Form von Ammoniak entweichen lassen. Trotzdem die thierischen Stoffe weit reicher an Stickstoff als die pflanzlichen sind, so ist es doch ein Abkömmling der Pflanzenwelt, die Steinkohle, welche weitaus das meiste in der Technik verwendete Ammoniak bei ihrer trockenen Destillation behufs Darstellung von Leuchtgas und Koks liefert. Jedoch wird vermuthlich ein großer Theil des Stickstoffs der Steinkohle von den in ihr begrabenen thierischen Ueberresten und von absorbirtem atmosphärischem (also Verwesungs-) Ammoniak stammen (vgl. später bei diesem Abschnitte).

Wir werden nun die verschiedenen technischen Quellen des Ammoniaks besprechen.

A. Natürliches Vorkommen von Ammoniak.

Ammoniak findet sich besonders als kohlensaures Salz fast überall im Boden, im Wasser und der Luft, als Product der Zersetzung organischer Körper, jedoch nur in sehr geringen Mengen, vor. Obwohl das Wachsthum der Pflanzen ganz und gar von dem ihnen auf diesem Wege dargebotenen Ammoniak und der durch dessen Oxydation enstehenden Salpetersäure (mit der durch elektrische Entladungen aus den Luftbestandtheilen direct gebildeten) abzuhängen scheint, so ist doch dieses allverbreitete Ammoniak in so hohem Grade verdünnt, daß eine Gewinnung desselben in Substanz wohl für immer außer Frage zu sein scheint.

In manchen Fällen sammelt sich mehr Ammoniak an bestimmten Stellen an, in Folge der Absorptionsfähigkeit einiger Bodenarten, im Torf u. s. w. Aber selbst dann scheint es hoffnungslos, dasselbe auf directem Wege gewinnen zu wollen, obwohl dies manchmal indirect möglich wird, wenn die betreffenden Materialien irgend welchen Processen zur Gewinnung anderer nützlicher Substanzen unterzogen werden, z. B. Torf der trockenen Destillation, um Oele und Paraffin daraus zu gewinnen. In der That scheint die weitaus wichtigste Quelle von Ammoniak, die Steinkohle, ihren Stickstoff großentheils der Absorptionsfähigkeit einiger Arten von verwesender organischer Substanz für das Ammoniak der Luft, und das in ihrer eigenen Masse gebildete, zu verdanken.

Eine directere Gelegenheit zur Ammoniakgewinnung bietet sich, wenn unter begünstigenden Umständen die bei der Zersetzung organischer Substanzen gebildeten Ammoniaksalze nicht wie gewöhnlich verdünnt und überall hin zerstreut werden, sondern sich sammeln und concentriren können. So findet sich Ammoniumcarbonat in Substanz in den Guanolagern an der Westküste von Süd-Amerika, zuweilen in so großen Mengen, daß es nach Europa ausgeführt werden kann. Solches Ammoniaksalz kam zuerst 1848 nach Deutschland; die Analyse eines Musters zeigte, daß es im Wesentlichen aus Ammoniumbicarbonat, gemischt mit etwas unlöslicher Substanz, bestand.

Natürliches Ammoniumsulfat findet sich in den toskanischen „suffioni" und bildet ein Nebenproduct der Fabrikation von Borsäure. Es findet sich auch in großen Mengen in dem die Lagunen umgebenden Boden, und kann vielleicht durch Verwesung stickstoffhaltiger organischer Materie in den die toskanischen Berge bildenden Gesteinen entstanden sein. Bei einem zu Travale angestellten Versuche lieferten vier Suffioni in 24 Stunden 5 Tonnen Salze, bestehend aus 150 kg Borsäure, $1^1/_2$ Tonnen Ammoniumsulfat, $1^3/_4$ Tonnen Magnesiumsulfat und $^3/_4$ Tonnen Eisen- und Mangansulfat. Nicht ganz unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Ammoniak kommen aus dieser Quelle in den Handel.

Natürlicher Salmiak, zusammen mit Ammoniumsulfat, wird zuweilen in der Nähe von Vulkanen, wie Vesuv und Aetna, gesammelt. Dieses Vorkommen ist nie von Bedeutung, aber man behauptet, daß das Wort „Ammoniak" von „sal armeniacum" oder „armoniacum" herstamme, das heißt, von Salmiak, der an den armenischen Vulkanen gesammelt wurde. Da jedoch der arabische Chemiker Geber schon im 8. Jahrhundert n. Chr. Salmiak aus Urin und Kochsalz auf dem noch jetzt im Orient gebräuchlichen Wege darstellte, so scheint es sehr zweifelhaft, daß das „sal armoniacum" wirklich als vulkanisches Product anzusehen ist.

Jedenfalls stammt nur eine im Verhältniß sehr kleine Menge des im Handel zu findenden Ammoniaks von solchem natürlichem Vorkommen.

B. Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß Ammoniak direct aus seinen Elementen gebildet werden kann, besonders durch die elektrische Entladung [1]; auch bei der Verbrennung eines Gemisches von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff (Saussure). Aber in diesen Fällen ist die umgekehrte Reaction, das ist die Zersetzung des Ammoniaks durch Wärme und Elektricität, weit mächtiger (s. u.), so daß es als hoffnungslose Aufgabe erscheint, Ammoniak unmittelbar aus dem atmosphärischen Stickstoff darzustellen, wenn sich nicht eine ganz besondere Wirkung auffinden läßt, durch welche die Bildung des Ammoniaks begünstigt, und seine Zersetzung verhindert wird. In dieser Beziehung sind schon öfters sehr zuversichtliche Behauptungen von verschiedenen Erfindern aufgestellt worden; aber es ist nie etwas dabei

[1] Vgl. Donkin, Proc. Royal Soc. 21, 281.

herausgekommen. Die kleinen Mengen von Ammoniak, welche wirklich bei den Versuchen gefunden werden, mögen zuweilen schon in den angewendeten Materialien vorhanden gewesen sein, und ganz sicher ist solches Ammoniak nie in den Handel gekommen.

H. Fleck[1]) beschreibt folgenden Versuch. Wenn Kalkhydrat auf Rothgluth erhitzt wird, so wird sein chemisch gebundenes Wasser abgespalten und ist in diesem Zustande mehr zur Zersetzung geneigt. Wenn daher ein Gemisch von Stickstoff und Kohlenoxyd zu gleicher Zeit zugegen ist, so findet folgende Reaction statt:

$$2N + 3CO + 3H_2O = 2NH_3 + 3CO_2.$$

Man verwerthet diese Reaction, indem man atmosphärische Luft über in einer eisernen Röhre zur Rothgluth erhitzte Holzkohle leitet, das herauskommende Gas durch kochendes Wasser und dann durch ein mit Kalkhydrat gefülltes Porzellanrohr leitet. Wenn man das letztere auf eine „zwischen Dunkelrothgluth und Hellrothgluth" liegende Temperatur leitete, so bildeten sich erhebliche Mengen von Ammoniak (in einem Falle 16 g NH_4Cl aus 15 Cubikfuß Luft), aber nur wenig oberhalb oder unterhalb der richtigen Temperatur war die Entwickelung von Ammoniak sehr unbedeutend oder hörte ganz auf. Fleck selbst gab seine Versuche nur als Anregung für weitere Bestrebungen zum Besten. Weinmann[2]) konnte bei der Wiederholung von Fleck's Versuchen gar kein Ammoniak erhalten, aber dies kann daher kommen, daß er nicht die richtige Temperatur traf.

Maxwell Lyte[3]) läßt ein Gemisch von Wasserdampf und Stickstoff über gewisse Legirungen oder andere Verbindungen der Alkali- oder alkalischen Erdmetalle oder Zink streichen, nämlich Legirungen von Antimon, Wismuth, Arsen oder Zinn mit Natrium, Kalium oder Zink. Der in Freiheit gesetzte Wasserstoff soll sich mit dem Stickstoff verbinden und Ammoniak bilden.

E. Solvay[4]) imprägnirt Koks mit Magnesiumchlorid und erhitzt das Gemisch mit Hilfe eines Gebläses. Die Verbrennungsproducte enthalten Salmiak, den man durch Condensation gewinnen soll. Die Priorität dieser Erfindung wird von R. Wagner[5]) in Anspruch genommen. (Vermuthlich stammte das bei Solvay's Versuchen gefundene Ammoniak aus dem Stickstoff des Koks [siehe später].)

J. Swindells (E. P. 21. Juni 1876) läßt ein Gemisch von Luft und Wasserdampf über rothglühenden Koks und das entstehende Gasgemenge durch Natronlauge streichen. Das entweichende Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff soll durch Erhitzen in mit gebranntem Thon gefüllten Kammern zu Ammoniak verbunden werden. (Aller Wahrscheinlichkeit nach wurde auch bei Swindells' Versuchen das gefundene Ammoniak aus dem Stickstoff der Kohle gebildet.)

J. P. Rickman (D. R.-P. Nr. 8238) verwendet schrägstehende Retorten aus Eisen oder Chamotte, von elliptischem Querschnitt, gefüllt mit Koks oder schwammförmigem Eisen und erhitzt auf etwa 550°. Am unteren Ende wird ein Gemisch von Wasserdampf und Luft eingeblasen; der Wasserdampf wird zer-

[1]) Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen, Braunschw. 1862, S. 48. [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1875, S. 977. [3]) Bull. Soc. Chim. 1876, 25, 427. [4]) Ibid. p. 527. [5]) Dessen Jahresbericht 1876, S. 444.

setzt und der frei werdende Wasserstoff verbindet sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak, welches, gemischt mit überschüssigem Wasserdampf, am oberen Ende der Retorte entweicht.

Eine Abänderung dieses Vorschlages enthält das Patent von J. P. Rickman und J. B. Thompson (D. R.-P. Nr. 10889, von 1880). Sie setzen Kohle einer langsamen Verbrennung bei Zutritt von Luft und Wasserdampf in genau geregelter Menge aus.

G. Th. Glover (E. P. Nr. 1890, von 1880) läßt stickstoffreiche Rauchgase, gemischt mit Wasser- und Salzsäuredampf, über rothglühende Kohle oder bituminösen Schiefer streichen. Der gebildete Salmiak wird durch Abkühlung condensirt oder in Schwefelsäure eingeleitet.

Auf die Vorschläge von Rickman, Thompson und Glover findet das bei Swindells' Gesagte Anwendung.

H. Endeman (Amer. Chem. Soc. 8, 47) hat das Vorkommen von Ammonium-Thiosulfat als Condensationsproduct aus einem Gasgenerator erkannt, in dem Luft und Wasserdampf durch Anthracit gepreßt wurden, und er glaubt, daß der Schwefel vom Anthracit, der Stickstoff aus der Luft und der Wasserstoff aus dem Wasserdampf stammt. Es ist jedoch durchaus kein Beweis dafür geliefert, daß die Kohle nicht schon hinreichend Stickstoff enthielt, um die Bildung des gefundenen Ammoniaks zu erklären.

G. S. Johnson[1]) behauptet, daß Ammoniak gebildet wird, wenn Stickstoff, dargestellt durch gelindes Erhitzen eines Gemisches der Lösungen von Kaliumnitrit und Salmiak, mit Wasserstoff gemischt und das Gemisch über rothglühenden Platinschwamm geleitet wird; oder aber, wenn man solchen Stickstoff über kalten, mit Wasserstoff beladenen Platinschwamm leitet. Kein Ammoniak bildete sich, wenn der Stickstoff zuerst zur Rothgluth erhitzt, oder wenn er durch Leiten von atmosphärischer Luft über rothglühendes Kupfer dargestellt wurde. Johnson schließt hieraus, daß Stickstoff, ähnlich wie Phosphor, in zwei Modificationen vorkommt, von denen nur die in der Kälte gebildete „activ" ist. Diese Behauptungen wurden von Fräulein K. J. Williams und Ramsay mit negativem Erfolge untersucht[2]). Die Gesammtmenge des „activen Stickstoffs", die in 7,7031 Liter von in der Kälte dargestelltem Stickstoff enthalten sein konnte, nach Ausweis des gebildeten Ammoniaks, war nur 0,000055 g — eine so winzige Menge, daß man sie den durch das Waschen der Gase nicht völlig entfernten Verunreinigungen zuschreiben muß. Johnson's Behauptungen sind auch von Baker[3]) widerlegt worden.

Mehrere Erfinder wollen die Vermittelung des Borstickstoffs zur Bildung von Ammoniak in Anspruch nehmen. So erhitzt N. Basset (E. P. Nr. 4338, 1879) Kohle, die mit Borsäure getränkt und mit einer Schicht von Magnesia, Kalk, Manganoxyd etc. bedeckt ist, in einer Retorte und leitet Stickstoff darüber. Wenn genügend Stickstoff gebildet worden ist, so läßt man Wasserdampf eintreten und leitet das nun entstandene Ammoniak ab.

[1]) Chem. News 43, 42 et 288. [2]) Journ. Chem. Soc. 1886, Proceed. p. 223. [3]) Chem. News 48, 187.

G. R. Tucker (D. R.-P. Nr. 13392) mischt mit borsauren Salzen getränkte Kohle mit kohlensauren Alkalien, oder den Oxyden von Mangan, Antimon, Eisen oder titanhaltigem Eisen, oder den borsauren Salzen dieser Metalle. Diese werden in Retorten der Rothgluth ausgesetzt; ein an Stickstoff reiches Gas wird eingeleitet, so daß der Stickstoff sich mit Bor verbindet; dann wird Wasserdampf eingeleitet, welcher durch den Kohlenstoff oder das Metall zersetzt wird und den zur Bildung von Ammoniak nöthigen Wasserstoff liefert. Oder aber Luft oder Stickstoff und Dampf werden vor der Einführung in die Retorte gemischt, in dem Verhältnisse 3 Vol. H_2O auf 1 Vol. N. Die borsauren Salze und Metalloxyde, welche im Rückstande enthalten sind, sollen immer von Neuem verwendet werden. Das Gas wird durch Kalkmilch von Kohlensäure, schwefliger Säure und theerigen Substanzen befreit.

Eine Anzahl von Erfindern rufen die Hilfe der Elektricität an. So läßt Th. G. Young (E. P. Nr. 1700, 1880) elektrische Funken durch eine Mischung von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff gehen.

W. Müller und E. Geisenberger (D. R.-P. Nr. 11489) verwenden durch Behandlung mit Kalk von Kohlensäure befreite Rauchgase als Quelle von Stickstoff. Wasserstoff soll durch die Wirkung von Wasserdampf auf glühenden Koks erhalten werden. Die gemischten Gase sollen durch den elektrischen Funken vereinigt werden. Ein anderer Vorschlag derselben Erfinder (D. R.-P. Nr. 12364) ist folgender. Man leitet die durch Erhitzung von salpetersauren Alkalien erhaltenen Gase zusammen mit Wasserdampf über glühende Kohlen. Der alkalische Rückstand soll in das ursprüngliche Salz durch die gemeinsame Wirkung von Sauerstoff, Stickstoff und des elektrischen Funkens zurückverwandelt werden.

Die Société L'Azote (D. R.-P. Nr. 17070) will den Luftstickstoff mit dem Wasserstoff des Wassers mit Hilfe poröser Substanzen und von Elektricität verbinden. Geschmolzenes Zink wird in zwei auf Rothgluth erhaltene Oefen einlaufen gelassen; in einen derselben läßt man Luft, in den anderen Wasser eintreten. In beiden Fällen bildet sich Zinkoxyd und auf einer Seite wird Stickstoff, auf der anderen Wasserstoff frei. Die Gase werden durch Flugstaubkammern geleitet, um das Zinkoxyd abzusetzen, und dann durch Retorten, welche titanhaltigen Eisenschwamm enthalten. Hier wird der Stickstoff zuerst absorbirt und dann durch Wasserstoff in Ammoniak verwandelt. Die Ammoniakbildung wird befördert, wenn man in den Retorten eine Mischung von Eisen und anderen Metallen anwendet, wodurch ein elektrischer Strom entstehen soll (!). Sie wenden auch platinisirte Kohle an, in welche zuerst Stickstoff und dann Wasserstoff unter 10 Atmosphären Druck eingepreßt wird.

Twinch (E. P. Nr. 3712, 1881) läßt eine Mischung von Wasserdampf, atmosphärischer Luft, Stickoxyd und Natronlauge in einen mit gekörntem Zink gefüllten Cylinder eintreten. Das Stickoxyd nimmt den Sauerstoff der Luft auf, deren Stickstoff dann Ammoniak bildet.

C. Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft unter Dazwischenkunft von Cyanüren.

Es ist schon längst durch Versuche von Dessosses und Fownes erwiesen und von Bunsen und Playfair und anderen Chemikern bestätigt worden, daß Stickstoff sich mit Kohlenstoff und den Alkalimetallen direct verbindet, aber nur bei sehr hoher Temperatur. Bunsen und Playfair haben gezeigt, daß in Hohöfen, wo diese Bedingungen vorhanden sind, bedeutende Mengen von Cyanüren gebildet werden. Ihre Beobachtungen sind zur Darstellung von rohem Cyankalium und von Blutlaugensalz praktisch verwerthet worden; aber dies ist als Fabriksoperation fehlgeschlagen, da die sehr hohe erforderliche Temperatur (volle Weißgluth) einen überaus großen Verbrauch an Brennstoff und Abnutzung der Apparate herbeiführte, und da die Reaction in Folge der Schmelzung und Verdampfung von Pottasche sehr unvollkommen war.

1860 fanden Margueritte und Sourdeval[1]), daß Aetzbaryt viel activer gegenüber dem Stickstoff als Pottasche ist, weil er weder schmelzbar noch flüchtig ist; ersteres verhindert die äußere Schmelzung der Masse, wodurch die Wirkung der Gase auf das Innere abgehalten wird, und letzteres verhindert Verlust durch Verdampfung, was beides bei der Pottasche große Uebelstände sind. Immerhin scheint die Fabrikation von Cyanüren oder Ferrocyanüren durch den Barytproceß zu schwierig zu sein; aber Margueritte und Sourdeval zielten gleich darauf hin, das Cyanür nur als Zwischenproduct zu bilden und es zur Bildung von Ammoniak mittelst Wasserdampf nach folgender Reaction zu benutzen:

$$Ba(NC)_2 + 4H_2O = 2NH_3 + Ba(OH)_2 + 2CO.$$

Sie machten eine Mischung aus Witherit mit Steinkohlenpech und Sägemehl mit oder ohne Zusatz von Eisenfeile und erhitzten diese stark in einer feuerfesten Retorte, bis das Bariumcarbonat in eine poröse Masse von Bariumoxyd verwandelt war. Durch dieses leiteten sie bei passender Temperatur einen langsamen Strom von Luft, deren Sauerstoff vorher durch glühende Kohlen in Kohlenoxyd verwandelt worden war, wodurch sich Cyanbarium bildete. Dies läßt man auf 300° abkühlen und leitet Wasserdampf hindurch, worauf der ganze Stickstoff des Cyanürs in Ammoniak übergeht und Barythydrat zurückbleibt, das man von Neuem anwenden kann.

Dieses Verfahren war in Folge von technischen Schwierigkeiten nicht lohnend, und scheint bald aufgegeben worden zu sein. 1875 entnahm Moerman-Laubuhr ein Patent[2]) auf folgendes Verfahren. Aus gepulverter Holzkohle oder Koks und kohlensauren Alkalien werden Briquettes gemacht und in einem kleinen Hohofen der Wirkung von vorher durch glühende Kohlen ihres Sauerstoffs beraubter Luft ausgesetzt. Das Cyanür sammelt sich geschmolzen am Boden und

[1]) Compt. rend. 50, 1000; E. P. Nr. 1027, 1860. [2]) Franz. Pat. Nr. 108037; Bull. Soc. Chim. 26, 46.

wird von Zeit zu Zeit abgestochen, um durch verschiedene Methoden in Ammoniak verwandelt zu werden, auf die wir nicht eingehen, da das Verfahren augenscheinlich durchaus verfehlt war.

Das Verfahren von Margueritte und Sourdeval ist neuerdings von L. Mond aufgenommen worden (D. R.-P. Nr. 21 175), und zwar in folgender Form. Das Bariumcarbonat wird gepulvert und mit Kokskohlen aus Pech oder Oelrückständen u. dgl. innig gemengt. Statt Bariumcarbonat kann man eine Lösung des Hydrats oder seiner Salze, oder von Alkalien und Salzen derselben anwenden, z. B. die Lösung, welche man durch Auslaugen der gebrauchten Briquettes erhält. Die vortheilhaftesten Verhältnisse sind: 32 Thle. Bariumcarbonat, 8 Thle. Holzkohle oder Koks und 11 Thle. Pech. Ein Zusatz von Alkalien nützt nicht viel. Diese Mischung wird zu Briquettes geformt, die man in einer reducirenden Flamme erhitzen muß, bis das Pech verkokt und das Bariumcarbonat theilweise oder ganz in Oxyd verwandelt ist. Man kann die Briquettes in kleine Stücke zerbrechen, oder solche Stücke erhalten durch Erhitzen der Mischung von Bariumcarbonat und Kohle auf dem Herde eines Flammofens oder in einem Drehofen mit reducirender Flamme bis zum Sintern der Masse, worauf man sie entleert und in Stücke zerbricht.

Diese Stücke oder Briquettes beschickt man in Oefen nach Art der Ringöfen, in denen einige der Kammern stets im Feuer stehen, während andere sich abkühlen, oder entleert oder frisch beschickt werden. In die mit Briquettes gefüllten Kammern leitet man eine Gasmischung, die möglichst reich an Stickstoff und arm an Kohlensäure, Sauerstoff und Wasserdampf, und auf etwa 1400° erhitzt ist, so lange bis eine genügende Bildung von Cyanverbindungen eingetreten ist. Sodann schließt man den Strom des erhitzten Gases ab und leitet kaltes Gas von ähnlicher Zusammensetzung in die Masse ein, bis ihre Temperatur auf 500° gefallen ist. Wenn man Ammoniak erzeugen will, so sperrt man nunmehr den Gasstrom ab und läßt Wasserdampf eintreten; hierdurch bildet sich Ammoniak, das man absaugt und absorbirt oder condensirt. Wenn man aber Cyanverbindungen darstellen will, so muß man die Mischung in den Kammern wenigstens auf 500° abkühlen lassen; man kann sie dann unbesorgt herausnehmen, mit Wasser auslaugen und die Cyanverbindungen aus der Lösung in gewöhnlicher Weise erhalten. Um Ammoniak zu gewinnen, wird die Masse mit Dampf oder Wasserstaub bei einer Temperatur von 300 bis 500° behandelt. Die so behandelten Stücke kann man mehrmals hinter einander in derselben Weise behandeln, bis der meiste Kohlenstoff aufgezehrt ist. Als Stickstoffquelle sind am vortheilhaftesten die aus den Kohlensäure-Absorptionsapparaten des Ammoniaksoda-Verfahrens entweichenden, und die durch Verbrennen von Kohle oder Koks mit möglichst wenig heißer Luft entstehenden Gase, und die erforderliche Temperatur wird am besten mittelst eines Siemens'schen Regenerators erhalten, welchen man auch zur Vorwärmung der für die Verbrennung dienenden Luft anwendet. Die aus der letzten Kammer austretenden Gase müssen noch weiter dadurch abgekühlt werden, daß man sie unter einen Dampfkessel oder eine Abdampfpfanne, oder durch einen Waschapparat führt, ehe sie in die eben in Abkühlung begriffene Kammer gelangen. Nachdem sie diesen Zweck erfüllt haben, können diese, viel Kohlenoxyd

enthaltenden Gase verbrannt und als Heizmaterial für beliebige Zwecke benutzt werden.

Für die Arbeit im mäßig großen Maßstabe empfiehlt sich folgendes Verfahren und der in Fig. 140 und 141 gezeichnete Apparat. In einer Heizkammer *B* befinden sich vier Reihen von irdenen Retorten *A*. In diese Kammer treten vorher in einem Regenerator erhitztes Heizgas und Luft durch die Schlitze *c* ein, während die Flamme durch die Mauer *a* gezwungen ist, die Retorten zu umgeben und gründlich zu circuliren, ehe sie sich durch den Fuchs in den Regenerator *R* begeben. Die unteren Abtheilungen *H* der Retorten *A* sind aus Eisen hergestellt und sind entweder von Wasser umgeben, oder werden durch die Strahlen *e* fortwährend mit einem Wasserregen benetzt. Die Röhren *D* dienen zur Einführung der stickstoffreichen Gase in die Kühlkammern *H*, und *d* sind Röhren für den Wasserdampf. Nachdem die Retorten *A* mit den Briquettes beschickt worden sind, wird die Temperatur auf 1100 bis 1400° gebracht und Stickstoff durch *D* eingeführt, worauf er die Masse in *H* durchströmt und ihr Wärme entzieht. Von Zeit zu Zeit wird der Hahn *n* geschlossen und ein Theil des Productes durch die Thüren *S* entfernt, worauf neue Briquettes bei *N* eingesetzt

Fig. 140.

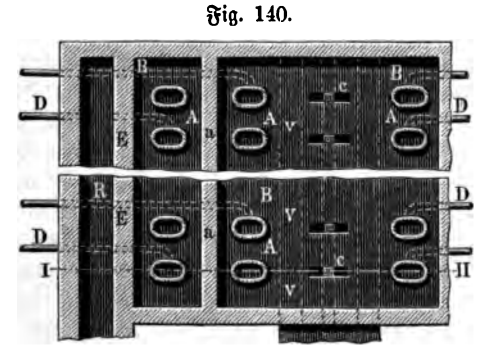
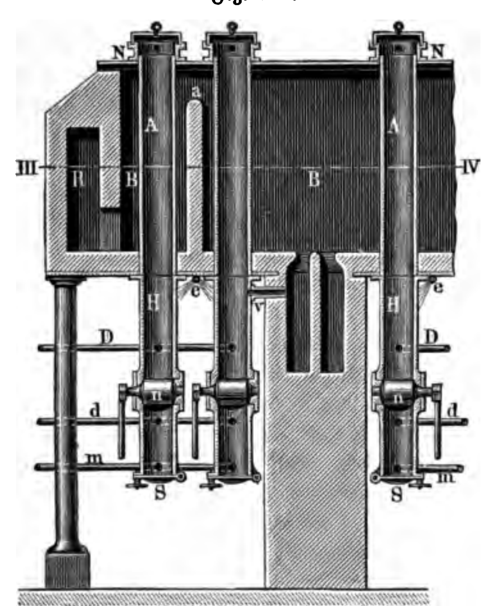


Fig. 141.



werden. Zur Umwandlung der entstehenden Cyanverbindungen kann man die aus *H* bei einer Temperatur von 300° herausgenommenen Massen in einem besonderen Apparate behandeln; einfacher ist es, den Hahn *n* zu schließen, um durch die darüber liegende, noch 500° warme Masse Wasserdampf mittelst der Röhre *d* streichen zu lassen, während das gebildete Ammoniak bei *m* entweicht. Wenn die Ammoniakbildung aufgehört hat, wird der Hahn geöffnet, um diesen

Raum wieder zu füllen und eine frische Beschickung von Briquettes wird oben in *A* eingeführt. In manchen Fällen wird es besser sein, heißes Generatorgas statt kalter stickstoffreicher Gasgemenge anzuwenden. Da man jetzt weniger Hitze aus *B* bedarf, so wird die Arbeitsleistung der Retorten größer sein, aber der Kühlraum *H* wird größer gemacht werden müssen, da man nur von außen kühlen kann. Aber die Abkühlung in *H* kann auch dadurch beschleunigt werden, daß man kalte Gase bei *D* und zugleich heiße Generatorgase bei *v* einleitet. In diesem Falle muß im oberen Theile von *H* gerade unter *v* eine Oeffnung vorhanden sein, durch welche der größere Theil der Kühlgase entweichen kann, und es ist besser, zwischen diesen beiden Theilen einen Hahn oder Schieber anzubringen. Die aus den Retorten *A* austretenden Gase, welche reich an Kohlenoxyd sind, können als Heizgase verwendet werden.

Obwohl Mond's Verfahren in ziemlich großem Maßstabe versuchsweise ausgeführt worden ist, ist es doch noch nicht zu praktischer Verwerthung gekommen, und ist daher vermuthlich bisher noch nicht zu einem vollen Erfolge ausgearbeitet.

Eine andere Entwickelung derselben Methode ist von L. Q. und A. Brin versucht worden, zugleich mit der Fabrikation von Bariumsuperoxyd (E. P. Nr. 3089, 1883; D. R.-P. Nr. 15298). Es sind zwei Reihen von Retorten vorhanden; die eine davon enthält Bariumoxyd, welches auf einer Temperatur von 600° erhalten wird und den hinein gehenden Sauerstoff der Luft unter Bildung von Bariumsuperoxyd zurückhält. Der übrig bleibende reine Stickstoff wird in die zweite Reihe von Retorten gepumpt, welche auf 800° erhitzten „Barytkoks" enthält. Dieser besteht aus gleichen Theilen von Bariumoxyd oder Bariumcarbonat und Holzkohlenpulver, zusammengeklebt durch Steinkohlentheer. Auf diesem Wege wird der Baryt vollständig in Cyanür übergeführt, das man durch Einleiten von Wasserdampf bei 300° in NH_3, CO_2 und BaO umsetzt. Die zweite Reihe der Retorten wird mit Generatorgas geheizt und die Abhitze dient zur Heizung der ersten Retortenreihe.

J. Young (E. P. Nr. 16046, 1885) empfiehlt als passendes Material zu Retorten für Fabrikation von Cyanverbindungen durch obige Methoden säure- und metallfreie Substanzen. Comprimirter Koks oder Graphit gehen ziemlich gut, aber am besten ist Dolomit. Dieser wird gebrannt, gemahlen, mit Theer gemengt und wieder gebrannt, ganz genau wie man es mit den basischen Ziegeln für den Thomas'schen Stahlproceß thut. (Es ist mehr als zweifelhaft, ob solche Retorten die Abnutzung bei dem Verfahren aushalten würden, und „basisches" Material scheint hierfür gar nicht nöthig zu sein, da ja die Barytmischung nicht schmilzt.)

Eine andere Modification desselben Principes ist das Verfahren von T. V. Fogarty (E. P. Nr. 5361, 1883). Er führt gewöhnliches Generatorgas, frei von Feuchtigkeit und stark glühend, abwärts durch einen Thurm, in welchem fortwährend ein Regen von innig gemischtem und feinst vertheiltem Kohlenpulver und Alkali herabfällt. Am Boden des Thurmes ist ein Wasser enthaltendes Gefäß zur Aufnahme des herabfallenden Materials, welches eine Oeffnung zum Entweichen des Gases besitzt. Ein großer Theil des im Generator-

gas enthaltenden Stickstoffs wird von der Kohle und dem Alkali aufgenommen, und das gebildete alkalische Cyanür begegnet beim Herabfallen in dem Thurme einem unten eingeführten Dampfstrahl. Es wird dadurch unter Bildung von Ammoniak zersetzt, welches dann durch Scrubber ausgewaschen wird. Das noch rückständige Gas wird nun in eine Retorte geführt, in der gewöhnliche bituminöse Kohle gemischt mit Alkali in Destillation begriffen ist. Hier findet eine weitere Verbindung von Stickstoff mit Kohlenstoff und Alkali unter Bildung von Cyanverbindungen statt. Ein Theil derselben wird in den Retorten durch Wasserdampf zersetzt, aber das Meiste bleibt bei dem kohligen Rückstande in den Retorten. Das Generatorgas dient hier zum Verdünnen oder Absorbiren der reichen Kohlenwasserstoffdämpfe, welche von der Kohle in dem früheren Stadium der Destillation abgegeben werden, und welche sonst in Theer verwandelt werden würden. Nach Beendigung der Destillation wird der Koks, mit möglichster Vermeidung von Berührung mit der Luft, in ein geschlossenes Gefäß gebracht, in dem ein Wasserstrom von oben darauf einwirkt. Der so erzeugte Wasserdampf zersetzt die Cyanüre mit Bildung von Ammoniak, welches durch die frischen Schichten von Koks hinauf streicht, und mit den zu gleicher Zeit erzeugten Gasen weggeführt und durch Auswaschen gewonnen wird.

D. Bildung von Ammoniak bei anorganischen chemischen Fabrikprocessen.

In manchen Fällen, wo Natronsalpeter zu Oxydationszwecken verwendet wird, bildet sich Ammoniak, und die Idee ist aufgetaucht, dieses zu verwerthen. Dies ist z. B. der Fall mit dem in sehr merklichen Mengen bei der Oxydation der Schwefelverbindungen durch Salpeter in der Fabrikation von kaustischer Soda gebildeten Ammoniak[1]). Es scheint sehr schwer, diese kleine Menge von Ammoniak, welche in einem sehr großen Volum anderer Gase enthalten ist, praktisch zu verwerthen. Dennoch ist dies in Aussig gelungen, wo man im Jahre 1884 aus dieser Quelle 60 Tonnen schwefelsaures Ammoniak gewonnen hat[2]). Das Verfahren wird zur Zeit noch geheim gehalten.

Das Verfahren von L. Tralls (Patentanmeldung T Nr. 1860 vom 26. Januar 1887) bezweckt die Gewinnung von Ammoniak bei der Fabrikation von schwefelsaurer Thonerde, in Form von Ammoniakalaun. Zu diesem Zwecke soll man dem Gemenge von organischer Substanz (Braunkohle) mit Alaunschiefer vor der Röstung 1 Proc. Gyps zusetzen. Das bei der Röstung aus der organischen Substanz gebildete Ammoniak wird dann nicht, wie es bisher geschehen ist, in Form von kohlensaurem Ammoniak verflüchtigt, sondern größtentheils in der von schwefelsaurem Ammoniak gebunden, welches man beim Auslaugen des Röstgutes zusammen mit den Sulfaten von Thonerde, Kalk, Eisen &c. erhält. Ueber die weitere Aufarbeitung dieser Laugen vergleiche man die Patentbeschreibung selbst.

---

[1]) Vgl. besonders die von mir mit Smith darüber angestellten Untersuchungen, in Chem. Ind. 1883, S. 298; bes. S. 317. [2]) Muspratt-Stohmann, 4. Aufl., 1, 880.

E. Ammoniak aus Urin, Spüljauche und anderen thierischen Auswurfsproducten.

Der Urin ist zweifelsohne die älteste Quelle von ammoniakalischen Producten, und ist bis zu einer verhältnißmäßig jungen Epoche die einzige praktisch zu Fabrikationszwecken verwerthete gewesen. Der älteste Chemiker, der wirklich diesen Namen verdient, der Araber Geber, welcher in dem achten Jahrhundert unserer Zeitrechnung lebte, bereitete ganz sicher Salmiak aus Urin und Kochsalz. Auf diesem Wege dargestellter Salmiak war schon 1410 ein Handelsartikel in Europa, und der Jesuit Sicard beschreibt 1720 eine von ihm im Nil-Delta besuchte Fabrik dieser Art. In Aegypten wurde Salmiak gemacht, indem man Kameeldünger mit Salz mischte, verbrannte und das Sublimat sammelte, wie wir in dem Abschnitte „Salmiak" im 14. Capitel näher beschreiben werden.

Gefaulter Harn, in dem der Harnstoff in kohlensaures Ammoniak übergegangen ist, ist seit Jahrhunderten von den Färbern zur Wollwäsche und für andere Zwecke verwendet worden, und findet noch jetzt bis zu einem gewissen Grade dieselbe Verwendung.

Die methodische Aufsammlung von Urin, Kloakeninhalt oder Spüljauche und die Aufarbeitung derselben für Ammoniakverbindungen ist in der Nachbarschaft einiger großer Städte, z. B. von Paris, ausgeführt worden; aber diese Industrie repräsentirt nur einen kleinen Theil der ungeheuren Mengen von thierischen Auswurfsstoffen, welche auf anderen Wegen fortgehen, und liefert nur einen verhältnißmäßig kleinen Bruchtheil der im Handel vorkommenden Ammoniakverbindungen.

Normaler Urin enthält 20 bis 35 g Harnstoff im Liter; ein Erwachsener producirt täglich 22 bis 37 g Harnstoff, zugleich mit $^1/_{30}$ bis $^1/_{50}$ dieses Gewichtes an Harnsäure. Dies entspricht 12,5 bis 21 g NH_3 im Tage oder 4 bis 7,5 kg NH_3 im Jahre. Wenn Urin sich selbst überlassen bleibt, so geht er nach kurzer Zeit in eine Art von Gährung über, als deren Resultat Harnstoff oder Carbamid, $CO(NH_2)_2$, in Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3$, übergeht, unter dem Einflusse eines mikroskopischen Spaltpilzes. Wenn man alles im Urin Londons enthaltene Ammoniak gewinnen könnte, so würde dies jährlich über 60 Mill. Kilogramm schwefelsaures Ammoniak ausmachen.

In Paris [1]) werden täglich 2200 cbm oder Tonnen Urin und Excremente aus den Kloaken (fosses) entnommen, theilweise mit Eisen- oder Zinkvitriol desinficirt und dem Absitzen in großen Behältern überlassen, wo die festen Stoffe sich von der flüssigen Jauche trennen, welche 85 bis 95 Proc. des Ganzen ausmacht und nun „eau vanne" genannt wird. In drei oder vier Wochen ist die Gährung beendigt; der Harnstoff ist verschwunden und es ist hauptsächlich kohlensaures Ammoniak entstanden, mit etwas Schwefelammonium, schwefelsaurem Ammoniak, Salmiak, phosphorsaurer Ammon-Magnesia, organischen Aminbasen und anderen

---

[1]) E. Vincent, Industrie des produits ammoniacaux, Enc. chim. Frémy, 2me section, 10. Band, 2. Heft, S. 7.

Substanzen von intensiv unangenehmem Geruche. Dabei findet stets ein bedeutender Verlust an Stickstoff statt, theils in elementarem Zustande, theils durch Verdampfung von Ammoniak und theils durch dessen Oxydation zu Salpetersäure. Am Ende der Gährung wird die klare Jauche von dem schlammigen Absatz getrennt, welcher in Dünger übergeführt wird, aber stets mit großem Verluste und mit großer Belästigung der Nachbarschaft. Verschiedene Verfahren sind zur Behandlung dieses sehr unangenehmen Schlammes eingeführt worden, welche wir kurz beschreiben wollen. Das Bilange-Verfahren, welches zu Bondy ausgeführt wird, nimmt den ganzen Kloakeninhalt in Behandlung. Man mischt ihn mittelst mechanischer Rührwerke mit einer genau gemessenen Menge von Chemikalien, welche schnelles Absitzen begünstigen sollen, und hauptsächlich aus Kalkmilch vom specif. Gew. 1,16 bis 1,20 bestehen. Die Mischung kommt zur Klärung in Behälter, welche je 500 Tonnen fassen. Nach einer Stunde wird das Klare weggepumpt; es hat Bernsteinfarbe und enthält freies Ammoniak. Die Eiweißsubstanzen fallen mit dem kohlensauren Kalk und den meisten Verunreinigungen aus. Die weggepumpte Flüssigkeit wird durch frische Mischung aus den Rührwerken ersetzt; der klare Theil wird wieder decantirt, und man fährt hiermit fort, bis der Behälter ganz mit Schlamm angefüllt ist. Der dicke Schlamm wird nun durch Dampf erhitzt, in welchem Zustande er sich leichter pressen läßt, und durch Filterpressen gehen gelassen. Das beim Erhitzen entweichende Ammoniak wird in mit Schwefelsäure gefüllten Gefäßen zurückgehalten. Die aus der Filterpresse kommenden Preßkuchen sind um so reicher an Stickstoff, je weniger Kalk vorher angewendet worden war. Je 100 cbm Kloakeninhalt liefern 75 cbm klare Jauche und 25 cbm Schlamm, aus dem 6 bis 7 Tonnen Preßkuchen mit 50 Proc. Wassergehalt gewonnen werden, deren Düngwerth übrigens gering ist. Die Flüssigkeit geht in die Ammoniakblasen.

Der Kuentz-Proceß wird an mehreren anderen Orten, z. B. in Versailles, ausgeführt. Der Kloakeninhalt wird in geschlossenen Behältern aufgesammelt, wo er durch Zickzackcanäle passirt und ein erstes Absetzen erleidet. Die zuletzt herauskommende klare Flüssigkeit geht in die Ammoniakblasen. Der dicke Absatz wird in einen geschlossenen Mischapparat gepumpt, wo man ihm Aluminiumchlorid, Eisenchlorid und phosphorsauren Kalk zusetzt, um ihn leichter preßbar zu machen und ihm mehr Düngwerth zu geben. Das Reagens wird dargestellt, indem man eine Mischung von 15 Thln. Bauxit, 75 Thln. natürlichem Kalkphosphat und 3 Thln. Eisenoxydhydrat (Brauneisenstein) mit 110 Thln. Salzsäure und 150 Thln. Wasser behandelt. Zu jedem Kubikmeter des dicken Schlammes wird 50 kg der aus der Reaction entstehenden Flüssigkeit gesetzt. Nach 24 stündiger Ruhe hat sich eine erhebliche Menge klarer und nur wenig riechender Flüssigkeit oben angesammelt und wird decantirt, und der Absatz wird mittelst comprimirter Luft durch Filterpressen getrieben. Die Preßkuchen enthalten alle Phosphorsäure als Bicalcium-Phosphat, niedergeschlagen durch das Ammoniumcarbonat, zugleich mit Calciumcarbonat; das Eisen hat die Schwefelverbindungen absorbirt und die Thonerde hat die albuminösen und schleimigen Substanzen so modificirt, daß sie die Filtration nicht mehr behindern. Der Stickstoffgehalt des Preßkuchens beträgt 3 bis $3^1/_2$ Proc., derjenige an assimilirbarer Phosphorsäure 10 bis 12 Proc.

Die hier verwendeten Ammoniakblasen müssen speciell darauf eingerichtet n, den solchen Substanzen anhaftenden Geruch zu vermeiden; sie werden im ten Capitel beschrieben werden.

Es ist kaum nöthig zu erwähnen, daß solche Processe sich nur auf con- ntrirten Kloakeninhalt, nicht auf die mit Wasser verdünnte Spüljauche aus asserclosets 2c. beziehen.

Wir wollen nun die neueren hierauf bezüglichen Patente aufzählen.

J. P. Rickman und J. B. Thompson (E. P. Nr. 3305, 1882) setzen Urin oder Kloakeninhalt faulende Ochsengalle als Ferment. Der obere Theil geschlossenen Behälters, in dem die Masse aufbewahrt wird, steht in Ver- ndung mit einem mit Schwefelsäure gefüllten Behälter zur Absorption des ent- ichenden Ammoniaks. Die in dem Gährungsbehälter zurückbleibende Flüssigkeit rd später bei niedriger Temperatur destillirt, wobei die Dämpfe von der direct heizten Blase zuerst durch frische Flüssigkeit in einer kalten Blase und dann die Absorptionsgefäße gehen.

J. Young (D. R.-P. Nr. 27034) destillirt einen Theil der Spüljauche er der Abwässer der Zuckerfabriken, entweder für sich oder mit Kalk gemischt, gewöhnlichem Atmosphärendruck, oder darüber oder darunter, ab; das Destillat thält mehr Ammoniak als die ursprüngliche Spüljauche. Sein Apparat besteht s einer Anzahl von langen Kästen, von treppenförmiger Anordnung, mit falschen den von solcher Neigung, daß, wenn die Kästen mit vorher erwärmter und mit lk gemischter Flüssigkeit gefüllt sind, der am Boden einströmende Dampf ver- ttelst eines Vacuums durch die ganze Batterie von Kästen durchgesaugt werden nn, während frische Lauge fortwährend oben ein- und unten ausströmt. Auch linder kann man statt der Kästen anwenden.

J. Duncan (D. R.-P. Nr. 27148 und 28436) behandelt die mit Kalk mischte und durch Absetzen geklärte Spüljauche mit Dampf in der Art, daß der iedepunkt 30° nie überschritten wird. Dies geschieht vermittelst einer Batterie n Gefäßen, in denen sich Dampf und Flüssigkeit auf entgegengesetzten Wegen wegen. Wenn die Flüssigkeit nur noch etwa 0,5 g NH_3 per Liter enthält, mmt der Dampf höchstens $^1/_{800}$ seines Gewichtes an Ammoniak in einem Vacuum f, in dem Wasser bei 21° siedet. Man entzieht daher dem Dampf das Ammoniak rch Schwefelsäure und verwendet den „gereinigten" Dampf von Neuem (?).

F. J. Bolton und J. A. Wanklyn (D. R.-P. Nr. 17386) lassen die ämpfe von erhitzter Spüljauche, gemischt mit Luft oder Kohlensäure, durch hichten von porösem Calciumsulfat, mit oder ohne Mischung mit Calcium- und senphosphat, Chlorcalcium, Doppelsalzen desselben mit Chlorkalium oder Chlor- trium, oder Kalium-Magnesiumchlorid streichen. Das Ammoniumcarbonat zt sich mit diesen Reagentien in Calciumcarbonat und Ammoniumsulfat oder almiak um. Wenn die Reaction weit genug gegangen ist, so erhitzt man die ischung, worauf die umgekehrte Reaction stattfindet: kohlensaures Ammoniak tweicht (selbstredend dissociirt in NH_3, CO_2 und H_2O) und die ursprünglichen alze bleiben zurück, um wieder benutzt zu werden.

C. H. Schneider (D. R.-P. Nr. 27671 und 32890) befördert die natürliche Abklärung der Jauche durch Zusatz von Chlorcalcium, wobei das Ammoniak in eine sich nicht verflüchtigende Verbindung umgesetzt und die schleimigen Stoffe niedergeschlagen werden. Bei alter Jauche erhält man eine klare, leicht abzulassende Lauge; bei frischer Jauche ist eine weitere Klärung durch schwefelsaure Thonerde räthlich.

Richters und Hagen (D. R.-P. Nr. 14210) pressen Luft mittelst durchlöcherter Röhren in eine Mischung von Spüljauche oder Kloakeninhalt mit Kalk und condensiren das Ammoniak durch Schwefelsäure in Koksthürmen.

Brullé und Leclerc (E. P. Nr. 1086, 1880) lassen die Jauche in dünnen Schichten über erhitzte Oberflächen laufen, und einen Luftstrom darüber streichen, um das Ammoniak auszutreiben.

J. van Ruymbecke (Am. Pat. Nr. 342237) will organische Substanzen enthaltende Flüssigkeiten einem schnellen Fäulnißproceß dadurch aussetzen, daß er sie als Sprühregen auf mit Fäulnißfermenten getränkte Substanzen einwirken läßt, in Gegenwart eines Luftstromes, so daß Luft, Ferment und Flüssigkeit in innige Berührung gebracht werden. Die entweichende Luft wird ihres Ammoniaks durch Behandlung mit Schwefelsäure beraubt, und die rückständige Flüssigkeit ebenfalls wie gewöhnlich auf Ammoniak verarbeitet.

Buhl und Keller (D. R.-P. Nr. 27671) mischen die Fäcalien mit etwas Kalksalz und rohem Manganchlorür (Rückstand von der Chlorbereitung), lassen abklären und destilliren das Ammoniak ab.

F. Ammoniak aus Guano.

Abgesehen von den zuweilen im peruanischen Guano gefundenen Absätzen von kohlensaurem Ammoniak (S. 448) kann man bedeutende Mengen von Ammoniak aus Guano durch Erhitzen mit Kalk erhalten. Dieses Verfahren ist 1841 von Young patentirt worden; aber es kann nicht lohnend sein, da der directe Düngwerth des Guanos höher als derjenige der daraus darstellbaren Ammoniaksalze ist.

G. Ammoniak aus Knochen, Horn, Leder, Wolle, Haaren und anderen thierischen Stoffen.

Die Verkohlung von Knochen wird in großem Maßstabe zur Fabrikation von Knochenkohle ausgeführt, ein Artikel, der bedeutende technische Verwendung besitzt. In Deutschland und Frankreich geschieht diese Operation meist in über einander gesetzten eisernen Töpfen, von denen eine große Zahl auf einmal in einem Ofengewölbe aufgestellt sind und durch ein seitliches Feuer geheizt werden. Hierbei mischen sich die Feuergase mit den von den verkohlenden Knochen ausgegebenen, und das in den letzteren enthaltene Ammoniak wird dadurch zu verdünnt, um condensirt zu werden; auch ist von vorn herein nicht viel davon vorhanden, da die Temperatur in diesem Falle sehr hoch ist und das meiste Ammoniak zerstört wird (Capitel 13).

In England und Schottland wird Knochenkohle meist dargestellt durch Erhitzen der Knochen in eisernen oder Thon-Retorten, welche mit Condensationsapparaten nach Art der Gasfabriken versehen sind. Hier sammelt sich eine Art Theer, das „Dippel'sche Oel", und etwas Ammoniakwasser an. Dieser Theer besteht großentheils aus Pyridinderivaten und ist bisher sehr wenig verwerthet worden, könnte aber in Zukunft ein sehr wichtiges Ausgangsmaterial zur Darstellung von künstlichen Alkaloiden und von manchen Farbstoffen geben. Das Ammoniakwasser wird genau so wie dasjenige der Gasfabriken aufgearbeitet; doch ist es wohl mehr als dieses mit Pyridinbasen verunreinigt.

In diesem Falle wird viel mehr Ammoniak als bei der Verkohlung in Töpfen gebildet, da hierbei die Gase unmittelbar, nachdem sie die Retorten verlassen haben, abgekühlt werden, während sie in den Topföfen der vollen Hitze der Feuergase ausgesetzt sind, wobei das Ammoniak zersetzt wird. Ueberdies ist die in den Retorten erreichte Hitze geringer als in den Töpfen, und gerade deshalb ziehen viele continentale Fabrikanten letztere vor, weil sie bessere Knochenkohle liefern.

Die zu verkohlenden Knochen müssen zuerst von den Fleischtheilen ꝛc. durch 24 stündiges Einweichen in Wasser, am besten lauwarmes, und mechanische Reinigung befreit werden; sie werden dann durch cannelirte Walzen grob zerbrochen und einem Verfahren zur Entfernung des Fettes unterworfen. Dies bestand früher stets darin, sie mit Wasser zu kochen, am besten in einer durch eine Dampfschlange geheizten Bütte oder Pfanne, in der die Knochen in Drahtkörben aufgehängt sind; nach einigen Stunden Kochens findet sich sämmtliches Fett oben schwimmend und wird sorgfältig abgeschöpft, worauf die mit Knochen gefüllten Körbe herausgehoben, die Knochen in denselben gründlich gewaschen und durch längeres Verweilen an der Luft getrocknet werden. In den letzten Jahren sind verschiedene Verfahren zur Entfernung des Fettes durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Benzin u. dgl. eingeführt worden, wobei geschlossene Apparate angewendet werden, welche es gestatten, das Lösungsmittel wiederzugewinnen, deren Beschreibung aber nicht hierher gehört.

Die getrockneten Knochen werden bisweilen sofort dem Verkohlungsproceß unterworfen, besonders wenn dieser in Retorten stattfindet; wenn sie jedoch in Töpfen verkohlt werden, so zerbricht man sie gewöhnlich zuerst mittelst Zahn- oder Riffelwalzen, und siebt das Gut mechanisch ab, um die verschiedenen von den Consumenten verlangten Korngrößen schon von vornherein zu erhalten. Die kleineren Theilchen, welche als Kohle geringen Werth haben, werden zu Knochenmehl für Düngzwecke vermahlen; die gröberen werden, jede Korngröße für sich, verkohlt.

Die Knochenverkohlungsretorten sind entweder horizontal, den Gasretorten ähnlich und werden in derselben Weise gefeuert; oder aber sie stehen senkrecht und können dann continuirlich betrieben werden, indem von Zeit zu Zeit ein Theil ihres Inhalts unten ausgezogen und bei Ausschluß der Luft abgekühlt wird, während frische Knochen oben eingeführt werden. Die Gase werden durch ein seitliches Rohr im Obertheil abgeführt, und streichen zuerst durch eine hydraulische Vorlage oder einen ähnlichen Apparat, in dem sie durch eine kleine Schicht Wasser hindurchpassiren müssen; dann gehen sie in einen Kühlapparat, welcher aus einer Anzahl von senkrechten Röhren bestehen kann, die abwechselnd unten und oben verbunden und durch

Luft oder einen Wasserregen gekühlt werden; zuletzt gehen sie in einen gewöhnlichen Koksthurm („Gaswascher“ oder „Scrubber“). Die rückständigen Gase, welche noch einen sehr unangenehmen Geruch haben, werden in das Retortenfeuer zurückgeführt und hier verbrannt. Dabei muß man darauf sehen, sie an einer sehr heißen Stelle einzuführen, damit die Verbrennung eine vollständige ist. Natürlich ist es am besten, die Bewegung der Gase durch einen Injector oder Exhaustor zu befördern. Die sich condensirenden Flüssigkeiten läßt man in Behältern abruhen, wo sich der Theer (das Dippel'sche Oel) abscheidet; sein Gewicht steigt manchmal auf 1,7 bis 2 Proc. vom Gewichte der Knochen und er wird bisher meist zur Heizung der Retorten verbrannt. Das Ammoniakwasser wird ganz wie Gaswasser verarbeitet, wie es im 14. Capitel beschrieben werden wird; es giebt meist 6 bis 7 Proc. Ammoniumsulfat vom Gewicht der Knochen, von ziemlich geringer Qualität und stark gefärbt. (Wenn aller in den Knochen enthaltene Stickstoff in Ammoniak verwandelt würde, so würde dies 20 bis 25 Proc. Sulfat liefern.)

Ein bisweilen in Frankreich ausgeübtes Verfahren besteht darin, das rohe Ammoniakwasser durch eine Schicht von Gyps zu filtriren; das Ammoniumcarbonat wird hierdurch in Sulfat umgewandelt, welches man durch Verdampfung gewinnt, während unlösliches Calciumcarbonat auf dem Filter zurückbleibt.

H. P. Lorenzen (D. R.-P. Nr. 9989) läßt die beim Verkohlen der Knochen entwickelten Gase über glühenden Kalk streichen, wodurch die theerigen Substanzen verbrannt werden, und condensirt das Ammoniak in mit verdünnter Schwefelsäure beschickten Koksthürmen.

H. J. und E. B. Castner (E. P. Nr. 4057, 1882) führen ebenfalls die Producte der continuirlichen Destillation von Knochen, gemischt mit Luft, durch heiße Röhren, dann über Kalkhydrat und nach der Abkühlung in Schwefelsäure. (Die Beimischung von Luft vor der Erhitzung wird sicher viel Ammoniak zerstören.)

Andere thierische Abfälle (Wolle, Haare, Haut, Hörner, Federn, Schwämme, Leder u. dgl.) werden besonders für zwei Zwecke angewendet, zur Blutlaugensalz- und zur Düngerfabrikation. Im ersteren Falle werden die Abfälle zuweilen direct, oder nur nach einfachem Trocknen, in geschmolzene Pottasche eingetragen, wobei natürlich kein Ammoniak gewonnen werden kann. Aber zuweilen verkohlt man die thierischen Stoffe zuerst in Retorten, genau wie es bei den Knochen beschrieben worden ist, und gewinnt das Ammoniak in derselben Weise. Man hat gefunden, daß die verkohlten Stoffe dieselbe Menge Cyanverbindungen wie die rohen liefern, das heißt höchstens ein Fünftel von der ihrem Stickstoffgehalt (10 bis 15 Proc.) entsprechenden. Hiernach würde das bei der Verkohlung erhaltene Ammoniak ein reiner Gewinn sein; aber trotzdem wird dies nicht viel ausgeübt, weil die Kosten der Retortenverkohlung jedenfalls den größten Theil des Gewinnes aufzehren. 1000 Thle. Horn liefern nach Dumas bei der Verkohlung 500 Thle. Ammoniakwasser von 5 bis 7° Bé. und 160 Thle. Dippel'sches Oel. Ein Theil des Ammoniaks kann als festes Sublimat von kohlensaurem Ammoniak gewonnen werden.

Die Verwerthung dieser thierischen Abfälle für Düngzwecke findet auf verschiedenen Wegen statt. Zuweilen dämpft man sie in geschlossenen Gefäßen, wo-

rch sie zerreiblich werden, mahlt sie dann und mischt sie mit Superphosphat &c.
ıweilen setzt man sie ohne weitere Vorbereitung den sonst dargestellten Dünge=
:tteln zu, aber dann zersetzen sie sich im Boden äußerst langsam. Die erfolg=
:chste Behandlung scheint zu sein, sie in heißer concentrirter Schwefelsäure
fzulösen, was in gußeisernen Gefäßen geschehen kann, und diese Säure zur
ıbrikation von Superphosphat zu verwerthen. In diesem Falle wird der meiste
tickstoff in Ammoniak verwandelt, analog der analytischen Methode von
jeldahl zur Stickstoffbestimmung. Aber dieses Ammoniak wird natürlich
e im freien Zustande oder als ein Salz ausgeschieden, sondern sofort mit den
.deren Theilen des chemischen Düngers incorporirt.

Ein anderes Verfahren gestattet das Ammoniak als solches zu verwerthen,
ıd gründet sich ebenfalls so zu sagen auf ein sehr wohl bekanntes analytisches Ver=
hren, nämlich die Bestimmung von Stickstoff mit Natronkalk. L'Hôte behandelt
: Abfälle mit einer 10 procentigen Natronlauge, in der Kälte oder bei so mäßiger
:mperatur, daß kein Ammoniak in Freiheit gesetzt wird. Hierdurch werden die
toffe in einen Brei verwandelt, oder ganz aufgelöst. Dieser Brei oder Flüssig=
t wird mit gelöschtem Kalk gemengt und die feste Masse in gußeiserne Retorten
ıgetragen, wo sie erhitzt wird, zuerst mäßig, um eine Zerstörung von Ammoniak
 vermeiden, dann auf Rothgluth. Das in den entweichenden Gasen enthaltene
mmoniak wird durch Schwefelsäure condensirt. Der Rückstand besteht aus
atriumcarbonat und Kalk und regenerirt bei Behandlung das Aetznatron (jeden=
lls unvollständig), welches man dann wieder verwenden kann.

H. Proschwitzky (D. R.=P. Nr. 10957) beschickt Retorten mit abwechseln=
n Schichten von 1 Thl. Lederabfällen und 4 Thln. Kalk. Die bei der Erhitzung
twickelten Gase läßt er zuerst durch Condensationsapparate zur Abscheidung von
heer, Ammoniakwasser und rohem Ammoniumcarbonat, und dann in Schwefel=
ure streichen. Die zurückbleibende Mischung von verkohltem Leder und Kalk
:nt als Dünger, die nicht condensirten Gase zur Heizung der Retorten.

Th. Richters (D. R.=P. Nr. 13594) tränkt Leder, Blut, Wolle, Haare
er andere thierische Abfälle mit einer Pottaschelösung, trocknet die Masse und
hitzt sie in Röhren, aber nicht bis zur Schmelzung. Die flüchtigen Producte:
ımmoniak, Theer und Gas, werden in gewöhnlicher Weise behandelt. Der Rück=
ınd enthält Cyankalium, cyansaures Kali, Rhodankalium, Kaliumcarbonat,
ydrat, =sulfuret und Kohle. Er wird mit Wasser im Beisein von metallischem
isen oder Eisenoxydhydrat ausgelaugt, wodurch das Cyankalium in Ferrocyan=
lium übergeht, das man durch Krystallisation gewinnt; die Mutterlauge wird
eder zur Behandlung von thierischen Stoffen gebraucht und das darin enthaltene
:tzkali durch Zulassen von Kohlensäure während des Trocknens in kohlensaures
ıli verwandelt. (Ein dem obigen durchaus ähnliches Verfahren zur gleichzeitigen
ewinnung von Blutlaugensalz und Ammoniak wurde schon in den Jahren 1860
s 1862 von mir, zusammen mit Justus Fuchs, im fabrikmäßigen Maßstabe
obirt, und einige tausend Kilogramm Producte hergestellt; aber das Verfahren
ırde wegen der Schwierigkeit, die Schmelzung der Masse in den Retorten zu
rhindern, aufgegeben, weil sie sich dann äußerst schwer herausbringen ließ und
: Retorten schnell zu Grunde gingen. Es ist aber möglich, daß diese technischen

Schwierigkeiten überwunden werden können. Das Ammoniak ist hierbei natürlich ein ganz secundäres Product.)

W. H. Marriott (E. P. Nr. 4369, 1881) destillirt thierische Abfälle in einem Ofen, an dessen Boden eine Mischung von Generatorgas mit der genauen zur Verbrennung nöthigen Menge von Luft eingeführt wird. (Jedenfalls wird die Temperatur hier zu hoch sein, um die Bildung von Ammoniak zu begünstigen.)

H. Ammoniak als ein Nebenproduct bei der Zuckerfabrikation.

Die Runkelrüben enthalten

Betain (Trimethylglycocoll, $(CH_3)_3N\begin{matrix}-CH_2-CO-\\ -O-\end{matrix}$),

Asparagin $\left(\begin{matrix}CH_2(NH_2)-COOH\\ |\\ CH_2.CO.NH_2\end{matrix}\right)$

und andere chemische Verbindungen, bei deren Zersetzung Ammoniak (mit Trimethylamin) abgespalten wird. Dies wird durch den Zusatz von Kalk zur Reinigung des Rübensaftes erleichtert, und in der That entwickelt der Saft nachher während seiner Concentration fortwährend kleine Mengen von Ammoniak. Man hat mehrmals vorgeschlagen, dieses zu gewinnen.

Vibrans (D. R.-P. Nr. 15513) aspirirt den mit Ammoniak gemengten Dampf, welcher sich im oberen Theile des Dicksaft-Verdampfapparats ansammelt, mittelst einer Pumpe und läßt ihn durch eine Säure streichen; ebenso behandelt er das aus den Saturationspfannen entweichende Ammoniak.

Weit wichtiger ist es aber, das in viel concentrirterem Grade in der Schlempe, d. i. dem Rückstande von der Gährung und Destillation der Melasse, enthaltene Ammoniak zu gewinnen. Das bekannteste Verfahren zu diesem Zwecke ist das von C. Vincent[1]), dessen Hauptzweck die Fabrikation von Trimethylamin und Chlormethyl ist; aber auch bedeutende Mengen von Ammoniak werden dabei erhalten, nämlich in einer Fabrik etwa 1600 kg schwefelsaures Ammoniak aus 98 Tonnen Melasse oder 400 Tonnen Schlempe per Tag. Die eingedampfte Schlempe wird in Retorten verkohlt und die Gase der Condensation unterzogen; die sich abscheidende theerige Flüssigkeit wird mit einer Säure gesättigt und etwas eingedampft; beim Erkalten krystallisiren die Ammoniaksalze aus, welche schwerer löslich als die Salze der Aminbasen sind. Eine weitere Menge Ammoniak erhält man bei der trockenen Destillation des salzsauren Trimethylamins. Das so erhaltene Ammoniaksalz (gewöhnlich Salmiak) ist durch Eisenchlorid und Chlorblei aus den angewendeten Gefäßen stark verunreinigt, und wird gereinigt durch Auflösen in Wasser, Zusatz von Schwefelammonium, Filtriren, Krystallisiren und Ausschleudern der Krystalle.

C. Ernst (D. R.-P. Nr. 13871) mischt mit der auf 1,38 concentrirten Schlempe noch heiß 25 Proc. getrockneten und gemahlenen Torf, 3 Proc. ge-

[1]) Compt. rend. 1877, 21. Mai und 8. October.

ıhlenen Aetzkalk und 6 Proc. fettes Oel. Die Mischung wird in ein halbkreisför-
ges Blech gebracht und mit diesem in eine glühende horizontale Retorte eingeschoben,
bei Eisenschienen die unmittelbare Berührung zwischen dem Blech und der Retorten-
.ndung verhindern. Die sich bildenden Gase werden wie gewöhnlich behandelt.
eitere Patente desselben Erfinders (Nr. 17869 und 18549) beschreiben ander-
itige Einrichtungen zur Entzündung der Mischung von Schlempe und Torf u. s. f.

R. Lederer und W. Gintl (D. R.-P. Nr. 17874) calciniren die con-
ıtrirte Schlempe in continuirlichem Strom bei einer Temperatur von 350 bis
'0° in einer horizontalen, mit archimedischer Schraube versehenen Retorte, so
ß die Schlempenkohle fortwährend an dem anderen Ende herauskommt und zur
:winnung der Kalisalze bereit ist, während die Gase nach Vincent's Verfahren
. v. S.) behandelt werden.

F. X. Brosche (D. R.-P. Nr. 14433) glaubt, daß 60 bis 70 Proc. des
ticksstoffs der Schlempe als Ammoniak gewonnen werden, wenn man die Schlempe
er Kalikalk destillirt, den man durch eine Mischung von Schlempenkohle und
ılk erhält. Bis 80 Proc. erhält man, wenn die Dämpfe außerdem durch eine
t Kalikalk gefüllte Röhre geleitet werden.

Die Badische Gesellschaft für Zuckerfabrikation (D. R.-P.
:. 15702) extrahirt Schlempenkohle mit Wasser, macht die Lösung mit Kalk
ıstisch, verdampft die Lauge und setzt davon so viel zu concentrirter Schlempe,
ß auf je 100 Thle. trockene Schlempe 5 bis 15 Thle. Kalkhydrat kommen.
ınn wird die trockene Destillation wie gewöhnlich ausgeführt.

Haring, Ehrenberg & Co. und M. Baswitz (D. R.-P. Nr. 15751)
sen concentrirte Schlempe oder die von dem Osmose- oder Elutionsverfahren
nmenden Laugen in sehr dünnem Strom in auf Dunkelrothgluth geheizte Re-
ten eintreten, so daß fast augenblickliche Vergasung eintritt. Die Gase, welche
r reich an theerigen Stoffen sind, werden in zwischen den Retorten liegenden
ihren überhitzt, wobei der Theer (mit etwas Ammoniak?) zerstört wird, und
)en dann in Condensationsapparate.

Vgl. auch das Patent von R. Schiller (D. R.-P. Nr. 38596).

Selbst aus der Schlempenpottasche, welche zuweilen etwas Cyankalium
:hält, wollen Legrand und Dubernard (Fr. Pat. 27. Dec. 1876) Ammoniak
:ch Behandlung mit Dampf erhalten, nämlich 1 bis 4 Proc. Ammonsulfat von
· Pottasche (das wird sich kaum zahlen!).

Bei der Behandlung der Melasse mit Kalk und Weingeist zur Gewinnung
ı Zucker enthält der von dem Calciumsaccharat abdestillirte Alkohol Am-
niak. H. Steffens (D. R.-P. Nr. 23594 und 24549) behandelt ihn mit
hwefel-, Kohlen-, schwefliger oder Phosphorsäure, oder sauren Salzen, um das
ımoniak zu gewinnen.

Aus allen in Deutschland verarbeiteten Rüben könnten nach einer ungefähren
hätzung gegen 15000 Tonnen schwefelsaures Ammoniak im Jahre gewonnen
rden [1]), wovon aber weitaus der größte Theil verloren geht.

[1]) Muspratt's Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl, 4. Aufl., I, 880.

I. Ammoniak aus Torf.

Der Torf enthält eine sehr bedeutende Menge Stickstoffverbindungen, meistens vermuthlich schon in Form von Ammoniaksalzen, die zum Theil durch die Zersetzung organischer Materie gebildet und zum Theil aus der Luft absorbirt sind. Der Gehalt an Stickstoff steigt zuweilen auf 4 Proc., und durch trockene Destillation geben die besten Torfsorten bis zu 8 Proc. ihres Gewichtes an schwefelsaurem Ammoniak; selbst geringe Sorten liefern 4 Proc.

Die trockene Destillation des Torfes ergiebt ferner einen an Phenolen, Essigsäure und Paraffin reichen Theer und ist zur Gewinnung dieser Producte an einigen Orten in Deutschland und Frankreich ausgeübt worden; aber dies ist vermuthlich jetzt wegen der Concurrenz reicherer Materialien, wie Braunkohle und bituminöser Schiefer, aufgegeben worden. Das Aufhören dieser Industrie mußte auch die Gewinnung von Ammoniak durch dieses Verfahren wieder aufheben.

Zuweilen ist Torf in besonders construirten Gasgeneratoren behandelt worden, wo das Ammoniak aus dem Gas ausgewaschen wurde, ehe dieses für Heizzwecke verwendet wurde. Ein solcher „gazogène distillateur“, construirt von Lencauchez, ist in C. Vincent's Industrie des produits ammoniacaux, S. 82, abgebildet und beschrieben, aber die Gewinnung von Ammoniak in diesem Falle muß ebenso, wie die später (sub L) zu beschreibende Gewinnung von Ammoniak aus Gasgeneratoren im Allgemeinen als meistens unprofitabel bezeichnet werden.

H. Grouven hat ein besonderes Studium der Gewinnung von Ammoniak aus Torf gewidmet, besonders den von „Bruchmooren“ und „Grünlandsmooren“ gewonnenen, welcher zuweilen bis 3,8 Proc. Stickstoff enthält. Das Princip von Grouven's Verfahren (D. R.-P. Nr. 2709, 13718, 18051) ist folgendes. Man mischt den feuchten Torf mit Kreide, um den Schwefel zu binden, erhitzt die Mischung in stehenden Cylindern mittelst der von den späteren Stadien des Processes übrig bleibenden Gase, und läßt die gasigen Producte dieser trockenen Destillation durch eine aus Torf, Kreide und Thon in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte „Contactsubstanz“ streichen, welche in Form von Drainröhren gebracht ist und in stehenden Cylindern auf passende Temperatur erhitzt wird. Hier wird der Stickstoff unter dem Einfluß des in den ersten Cylindern abgegebenen glühenden Wasserdampfes, und der Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs großentheils in Ammoniumcarbonat verwandelt, welches durch Gyps fixirt und in Ammoniumsulfat umgewandelt wird (S. 462); oder auch durch Strontiumsulfat (D. R.-P. Nr. 34086).

Grouven's Verfahren wurde von einer Gesellschaft erworben und ausgedehnte Versuche damit in großem Maßstabe angestellt, aber ohne pecuniären Erfolg, trotz des damaligen hohen Ammoniakpreises. Mithin ist die Frage der Verwerthung der großen im Torf enthaltenen Stickstoffmenge noch nicht als gelöst zu betrachten, da eine Concurrenz mit den Verfahren, bei denen das Ammoniak nur Nebenproduct ist, bisher unmöglich ist.

K. Ammoniak aus bituminösen Schiefern.

Die Destillation von bituminösen Schiefern zum Zwecke der Darstellung von Oelen und Paraffin ist eine sehr wichtige Industrie, welche namentlich in Schottland, wo ein passendes Rohmaterial massenhaft vorkommt, große Dimensionen angenommen hat. Bei der Condensation der Oele wird auch Ammoniakwasser erhalten, und daraus in Schottland eine sehr bedeutende Menge von Ammoniumsulfat gewonnen (im Jahre 1886 18000 Tonnen). Viele von den unter L beschriebenen neuen Processen zur Gewinnung von Ammoniak aus Kohle beziehen sich auf bituminöse Schiefer und brauchen hier nicht besonders beschrieben zu werden. Wir erwähnen hier nur das Patent von Playfair (E. P. Nr. 3977, 1882), welcher mit dem Schiefer vor der Einführung in die Retorten ein Alkali oder alkalische Erde (Kalk) mischt, um die Menge des in NH_3 verwandelten Stickstoffs zu vermehren; und das von A. Neilson und J. Snodgraß (E. P. Nr. 4902, 1885), welche, nachdem das Oel fast oder ganz in gewöhnlicher Weise aus horizontalen, verticalen oder geneigten Retorten abgetrieben ist, die äußere Heizung einstellen und ein Gemenge von Luft und Wasserdampf einführen. Die Luft verbrennt den in der Retorte zurückgebliebenen kohligen Rückstand, und die vermehrte Hitze verursacht die Entwickelung einer großen Menge Ammoniak außer dem schon bei der ersten Destillation erhaltenen.

Im Uebrigen ist die Gewinnung des Ammoniaks aus bituminösen Schiefern, welche ja einen Uebergang zu den Steinkohlen bilden, so vollständig analog derjenigen aus den letzteren selbst, daß auf den nächsten Abschnitt verwiesen werden kann.

L. Ammoniak aus Kohlen.

Ganz abgesehen von dem vier Fünftel unserer Atmosphäre bildenden elementaren Stickstoff ist eine ungeheure Menge davon in Form von organischen Substanzen oder von Zersetzungsproducten derselben vorhanden. Aber für alle praktischen Zwecke ist alles dies nur von geringer Bedeutung als Quelle von Ammoniak im Vergleich zur Steinkohle. Obwohl nur ein geringer Antheil des in den Kohlen enthaltenen Stickstoffs in Form von Ammoniak nutzbar gemacht wird, so werden doch in der jetzigen Praxis fast alle unsere Erfordernisse aus dieser Quelle gedeckt, neben welcher nur noch die bituminösen Schiefer Schottlands (s. o.) in Betracht kommen.

Der Gehalt der Kohlen an Stickstoff übertrifft bei weitem das, was sich von dem Stickstoff der frischen Pflanzensubstanz, welche die Kohle bildete, ableiten läßt. Solche Pflanzensubstanz enthält selten über 0,1 Proc. N, während wir in der Kohle 10- bis 20 mal so viel finden. Dieser Ueberschuß von Stickstoff mag zum Theil in Form von Ammoniak aus der Atmosphäre absorbirt worden sein (S. 466); aber aller Wahrscheinlichkeit nach stammt er großentheils von den Ueberresten der Thiere, welche zur Steinkohlenperiode lebten, wie man auch denselben Ursprung den stickstoffhaltigen Substanzen der bituminösen Schiefer zuschreibt.

Der Gehalt der Kohle an Stickstoff schwankt von etwa 1 bis 2 Proc. Nach E. Meymott Tidy (Priv.-Mitth.) enthält Kohle aus:

Wales	0,91	Proc. N
Lancashire	1,25	„ „
Newcastle	1,32	„ „
Schottland	1,44	„ „

W. Forster[1]) fand:

in Anthracit aus Wales	0,91	Proc. N
„ Englischer Kohle	1,66—1,75	„ „
„ Schottischer Cannelkohle	1,28	„ „

Knublauch[2]) fand in fünf westphälischen Kohlen 1,215 bis 1,612 Proc., in zwei englischen 1,102 und 1,443 Proc. Stickstoff.

E. Schilling[3]) zeigte, daß die früheren Stickstoffbestimmungen in Kohlen (und Koks) mittelst des Dumas'schen Verfahrens oder mit Natronkalk nicht genau sind, wie auch schon Forster gefunden hatte. Schilling wendete die auch für diesen Zweck weit besser geeignete Stickstoffbestimmungsmethode von Kjeldahl an[4]) und erhielt damit folgende Resultate:

	Einzelversuche	Mittel
Westphälische Kohle („Consolidation“)	1,50—1,49	1,50 Proc. N
Saarkohle („Heinitz I.“)	1,09—1,02	1,06 „ „
Schlesische Kohle („Königin Luise“)	1,38—1,35	1,37 „ „
Böhmische Kohle („Littiz“)	1,38—1,31	1,36 „ „
Sächsische Kohle („Bürgergewerkschaft“)	1,25—1,15	1,20 „ „
Englische Kohle („Boldon gas-coal“)	1,49—1,40	1,45 „ „
Pilsener Cannelkohle (Plattenkohle)	1,51—1,46	1,49 „ „
Böhmische Braunkohle (Falkenau)	0,56—0,48	0,52 „ „

Im Allgemeinen zeigte sich, daß der Stickstoffgehalt einer Kohle mit steigendem Sauerstoffgehalt der Kohlensubstanz abnimmt.

Nur ein kleiner Theil des Stickstoffs der Kohlen wird in Form von Ammoniak verwerthet. Mehr als 90 Proc. der in allen Ländern verbrauchten Kohle wird in solcher Weise verbrannt, daß die Gewinnung des Ammoniaks aus den Verbrennungsproducten fast oder ganz unmöglich ist, und von den übrig bleibenden 10 Proc. wird nur jener Theil vollständig zur Gewinnung von Ammoniak verwerthet, aus dem Leuchtgas fabricirt wird, während die Gewinnung von Ammoniak aus Koksöfen u. s. w., von der wir nachher handeln werden, noch in

[1]) Proc. Inst. Civ. Eng. (Bd. 77, Th. 3, S. 23). [2]) Journ. f. Gasbel. 1883, 440.
[3]) Inauguraldissertation, München 1887 (durch Güte des Verfassers mir zugänglich).
[4]) Wie dies S. Schmitz (Stahl u. Eisen 1886, S. 47) schon etwas früher gethan hatte.

ihrer Kindheit ist. Somit ist bislang der größte Theil des im Handel vorkommenden Ammoniaks ein Nebenproduct der Gasfabrikation, und dies wird auch in Zukunft der Fall sein, so lange als die Nachfrage nach Ammoniak das Angebot aus dieser Quelle nicht übersteigt. Dieser Nothfall schien vor einigen Jahren eingetreten zu sein, und die Folge davon war die, daß es sich sofort herausstellte, daß eine weitere ungeheure Quelle von Ammoniak in jener anderen Art, Steinkohle zu destilliren, gegeben sei, welche zur Gewinnung von Koks für hüttenmännische Zwecke ausgeübt wird. Der Fortschritt in dieser Richtung ist nicht sehr schnell gewesen, weil der Preis des Ammoniaks rapid niederging, was an sich beweist, daß bisher im großen Ganzen die Nachfrage das Angebot nicht übersteigt. Sobald dies der Fall sein wird, werden zweifelsohne die Koksöfen allgemein für die Gewinnung von Ammoniak und die damit verbundene von Theer, welche wir im 2. Capitel ausführlich behandelt haben, eingerichtet werden. Erst wenn diese zweite Ammoniakquelle schon ganz erheblich beansprucht sein wird, wird es wahrscheinlich werden, daß die weiteren in dem vorliegenden Capitel beschriebenen Methoden zur Vermehrung der Ammoniakproduction zu vortheilhafter Ausübung gelangen. Aber die Nutzbarmachung des Stickstoffs auch derjenigen Kohlen, welche für häusliche Zwecke und zur Dampferzeugung verbrannt werden, wovon so oft geträumt und gesprochen worden ist, scheint erst der aller entferntesten Zukunft anzugehören, auf welche wir an diesem Orte nicht Rücksicht zu nehmen brauchen, um so weniger, als noch kein irgendwie brauchbarer Vorschlag zur Ausführung jener Idee aufgetaucht ist. Fast aller Stickstoff der wirklich verbrannten Kohle entweicht in elementarer Form, da die Temperatur viel zu hoch für die Bildung und das Bestehen des Ammoniaks ist. Nur dann können wir hoffen, eine irgend beträchtliche Menge von Ammoniak zu erhalten, wenn die Kohlen nicht im eigentlichen Sinne verbrannt, sondern trocken destillirt werden, wie dies bei der Gas- und Koksfabrikation geschieht, oder durch ganz eigenthümliche Behandlungsarten, die wir weiter unten besprechen werden, die aber bisher nicht mit Vortheil ausgeführt werden konnten.

Scheurer-Kestner zeigt [1]), daß das beim Verkoken der Kohle gewonnene Ammoniak nur unter den günstigsten Annahmen (bei einem 8 Mk. pro Tonne nicht überschreitenden Kohlenpreise) den Verlust an Wärmewerth beim Verkokungsproceß aufwiegen kann, und daß daher die Vorschläge zur Revolutionirung unseres Feuerungssystems, wonach man Kohle gar nicht mehr direct zum Feuern benutzen, sondern in Koks, Theer, Ammoniak und Heizgas verwandeln soll, in der Luft schweben.

Allerdings wäre es für die Landwirthschaft hoch ersehnt, wenn Ammoniak für Düngzwecke noch viel billiger als bisher geliefert werden könnte. Gegenwärtig wird der Stickstoff der künstlichen Düngemittel zum größeren Theil in Form von natürlichem Natronsalpeter geliefert, welcher ausschließlich aus Chile zu uns kommt, und dessen jährlich für landwirthschaftliche Zwecke verwendete Menge man auf 300 000 Tonnen berechnet hat. Da Natronsalpeter 16 Proc. N enthält, so ist diese Menge = 48 000 Tonnen Stickstoff. Nehmen wir die jetzige

[1]) Compt. rend. **97**, 179.

Gesammtproduction an Steinkohlen auf der ganzen Erde = 360 Millionen Tonnen per Jahr, und ihren durchschnittlichen Stickstoffgehalt = 1,33 Proc., so finden wir, daß der Stickstoff der jetzt in einem Jahre verbrauchten Steinkohlen 4800000 Tonnen, oder gerade 100 mal so viel als der des zu Düngzwecken dienenden Chilisalpeters ist[1]). Hiernach wäre es genügend, ein Hundertstel des Stickstoffs der Kohlen in Form von Ammoniak zu gewinnen, um allen in der Landwirthschaft verwendeten Salpeter zu ersetzen.

Wenn der Düngwerth des Natronsalpeters und des schwefelsauren Ammoniaks genau im Verhältniß ihres Stickstoffgehaltes stände, so würden 100 Thle. des ersteren gleichwerthig mit 78 Thln. des letzteren sein. Aber die wirklich im Handel erzielten Preise sind hiermit nicht in Uebereinstimmung. Bunte[2]) hat diese Frage ausführlich besprochen. Er betont, daß als Düngemittel Natronsalpeter jedenfalls schneller und thätiger, aber Ammoniumsulfat, obwohl langsamer, auch nachhaltiger wirkt, daß letzteres nicht, wie ersterer, durch das Regenwasser ausgewaschen wird und daß daher auf die Länge das schwefelsaure Ammoniak vortheilhafter als der Salpeter sein sollte. Dies scheint durch die Thatsache bestätigt zu werden, daß der Preis des Stickstoffs im Ammoniak fast immer höher als der im Natronsalpeter ist, im Verhältniß 17:15.

Die jährlichen Einfuhrzahlen für Deutschland waren:

	1881	1882	1883	1884	
Schwefelsaures Ammoniak . .	34652	34117	27886	35966	Tonnen
Andere Ammoniaksalze und Salmiakgeist	820	783	871	1261	„
Chilisalpeter	89949	126918	166184	200647	„

Auch wenn wir das in Deutschland selbst producirte schwefelsaure Ammoniak hinzuzählen, welches man ziemlich sicher auf 10000 Tonnen schätzt (die Ausfuhr davon ist unbedeutend, 899 Tonnen für 1884, 2067 Tonnen für 1885), so betrug doch das gesammte im Jahre 1884 in Deutschland verbrauchte schwefelsaure Ammoniak nicht einmal ein Viertel des verbrauchten Chilisalpeters, und von dieser Menge wurde weniger als ein Drittel in Deutschland selbst erzeugt. Selbst wenn alles Ammoniak von aller gegenwärtig in Deutschland zur Gasfabrikation verwendeten Kohle (etwa 1700000 Tonnen) verwerthet würde, so käme dies doch nur auf 17000 Tonnen Sulfat, oder auf die Hälfte der eingeführten Menge. Aber wenn etwa die Hälfte der über 8000 Koksöfen, welche jetzt allein in Rheinland und Westphalen bestehen, zur Verwerthung der Nebenproducte eingerichtet würden, so würde dies die 1884 eingeführten 36000 Tonnen decken. Bis jetzt hat dieser Factor die Preise nicht ernstlich beeinflußt, da die Zahl der für obigen Zweck eingerichteten Koksöfen die erwähnte Zahl noch lange nicht erreicht, und bei den gegenwärtigen Preisen kann man eine schnelle Ausdehnung dieses Verfahrens nicht erwarten. Aber ganz sicher würde irgend welche Preissteigerung sofort eine weitere Ausdehnung der Gewinnung von Ammoniak und Theer bei der Kokerei herbei-

[1]) Cl. Winkler, Jahrb. f. Berg- u. Hüttenwesen i. Sachsen 1884.
[2]) Schilling's Journ. f. Gasbel. 1885.

führen, und daher scheint eine dauernde Reaction zu Gunsten höherer Ammoniak-preise außer Frage zu stehen.

Daß das starke Anwachsen des Verbrauches von Natronsalpeter in Deutschland nicht eine einzeln dastehende Erscheinung ist, beweisen die folgenden Angaben über die Gesammtausfuhr jenes Artikels aus Chili nach Europa (Bunte):

1880 . .	180000 Tonnen	1882 . .	410000 Tonnen
1881 . .	280000 „	1883 . .	500000 „

Folgende Tabelle zeigt für 11 Jahre die jährlichen Durchschnittspreise von schwefelsaurem Ammoniak und Chilisalpeter, und des darin enthaltenen Stickstoffs, auf der Grundlage von 24 Proc. $NH_3 = 19,84$ Proc. N im schwefelsauren Ammoniak und 95,2 Proc. $NaNO_3 = 15,6$ Proc. N im Chilisalpeter. Die Preise sind den Liverpooler Notirungen entnommen.

Jahresdurchschnitte der Preise von 100 kg schwefelsaurem Ammoniak und Natronsalpeter, und dem darin enthaltenen Stickstoff.

Jahr	Schwefelsaures Ammoniak Mk.	Stickstoff Mk.	Chilisalpeter Mk.	Stickstoff darin Mk.
1874	34,2	173	23,8	152
1875	37,0	187	23,5	150
1876	37,2	188	23,4	149
1877	39,62	200	27,6	176
1878	40,50	205	30,0	192
1879	36,87	186	29,5	189
1880	38,00	192	31,4	201
1881	40,45	204	29,4	188
1882	40,85	206	26,2	168
1883	33,00	167	22,4	143
1884	28,08	142	20,0	128

Die einzige Ausnahme von der Regel, daß der Salpeter-Stickstoff billiger als der Ammoniak-Stickstoff ist, traf 1879 und 1880 ein, als der Krieg zwischen Chili und Peru die Ausfuhr aus diesen Ländern erheblich behinderte.

1. Erzeugung von Ammoniak bei der Leuchtgasfabrikation.

Bei der trockenen Destillation von Kohle, wie sie in den Gasfabriken für den Hauptzweck der Darstellung von Leuchtgas ausgeführt wird, muß man zur Reinigung des Gases dasselbe kühlen und waschen. Hierbei werden daraus zwei

Producte erhalten, ein öliges und ein wässeriges, welche sich durch Absetzen in Behältern von einander trennen und Theer und Gaswasser liefern. Von dem ersteren haben wir in dem früheren Theile dieses Werkes gehandelt. Das letztere, welches stets gemeinsam mit dem Theer auftritt, kommt ebenfalls sowohl von der Hydraulik, als den Condensatoren und Waschern, wobei das zuerst condensirte, wegen der höheren Temperatur, ärmer als das spätere ist. Wohl in allen Gaswerken läßt man alle Flüssigkeiten zusammenlaufen und verkauft oder behandelt sie weiter als Ganzes. Etwas Gaswasser bleibt immer dem Theer beigemengt und wird bei seiner weiteren Klärung und Entwässerung erhalten (S. 172), aber dies ist eine verhältnißmäßig kleine Menge und wird von den kleineren Theerdestillationen, welche nicht zu gleicher Zeit Lieferungen von Gaswasser zur Verarbeitung bekommen, weglaufen gelassen.

Etwas mehr Ammoniak condensirt sich noch in den Eisenoxydreinigern und ist daher in der gebrauchten Gasreinigungsmasse enthalten.

Eine Beschreibung der Condensatoren und Wascher (Scrubber), wie sie in den Gasfabriken benutzt werden, und von denen es schon eine große Anzahl von verschiedenen Constructionen giebt, liegt nicht in dem Rahmen dieses Werkes, da dies zur Gasfabrikation selbst gehört. Wir wollen nur erwähnen, daß man in England als „virgin gas-liquor“ (unverdünntes Gaswasser) dasjenige bezeichnet, welches sich aus dem Gase in der Hydraulik und dem Luftkühler abscheidet und das zuweilen, jedoch nur ausnahmsweise, für sich aufgesammelt wird, ohne es mit dem anderen Gaswasser zu mischen, das man in den Scrubbern durch Waschen des Gases mit frischem Wasser oder schwachem Gaswasser erhält. Meist läuft alles Gaswasser in denselben Behälter.

Es sei hier ferner auf das neue Verfahren von C. F. Claus[1]) aufmerksam gemacht, wobei die gesammte Reinigung des Gases nur durch Ammoniak selbst stattfindet, indem dasselbe zuerst durch die gebrauchte Flüssigkeit von einer früheren Operation, dann durch Einführung von frischem Ammoniak gewaschen wird. Dabei wird auch das neue im Gas vorhandene Ammoniak aufgenommen. Die Lösungen werden in einem besonderen Apparate auf circa 93° erhitzt, wobei die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff mit nur wenig Ammoniak fortgehen. Letzteres wird in einem mit gebrauchter Flüssigkeit oder verdünnter Schwefelsäure gespeisten Thurme absorbirt, während die Kohlensäure und der Schwefelwasserstoff in den zur Gewinnung des Schwefels bestimmten Apparat gehen (vgl. Cap. 14). Die vorher auf 93° erwärmte Flüssigkeit wird nun mit directer Dampfeinströmung destillirt, wobei alles Ammoniak übergeht, das in freiem Zustande oder als kohlensaures Ammoniak oder als Schwefelammonium vorhanden ist; dieses Ammoniak wird wie gewöhnlich in einem Scrubber aufgefangen und wie oben zur Reinigung des Gases verwendet. Der noch die „fixen“ Ammoniaksalze enthaltende Rückstand wird theils zur Speisung der Wascher verwendet, theils wie gewöhnlich zur Gewinnung des Ammoniaks behandelt. — Natürlich circulirt immer eine bestimmte Menge von Ammoniak in dem Systeme zum Zwecke der Reinigung des Gases,

---

[1]) E. P. Nr. 7580, 7582, 7584, 7585 vom 5. Juni 1886.

während ein anderer Theil, nämlich das bei der Destillation der Kohle neu entstehende, immer entfernt und anderweitig verwerthet werden muß. Dies kann in der Art geschehen, daß man eine entsprechende Menge des Ammoniaks aus den Erhitzungsthürmen in besonderen Condensationsthürmen entweder durch Wasser als fast reines Ammoniumcarbonat, oder durch verdünnte Schwefelsäure als Sulfat verdichtet.

Ausbringen an Ammoniak aus den Kohlen.

Das Gesammtausbringen an Gaswasser aus verschiedenen Kohlensorten ist S. 22 angegeben worden. Gewöhnlich nimmt man an, daß etwa 1 Proc. Ammoniumsulfat vom Gewichte der trockenen Kohle ein gutes Durchschnittsergebniß ist.

Wir haben gesehen (S. 468), daß die Steinkohlen 1 bis 2 Proc. Stickstoff enthalten. Aber bei der trockenen Destillation entweicht lange nicht aller Stickstoff in Form von Ammoniak. Schon 1863 gab A. W. Hofmann an, daß bei der Gasfabrikation nur $^1/_3$ des Stickstoffs der Kohle abgegeben, und $^2/_3$ im Koks zurückgehalten werden. Wir können uns hierüber nicht wundern, wenn wir bedenken, daß gerade einige der höchst siedenden Bestandtheile des Theers, wie Carbazol und seine Bestandtheile, 6 bis 8 Proc. Stickstoff enthalten.

Tidy bemerkt, daß die vier Kohlensorten, deren Stickstoffgehalt S. 468 angegeben ist, wenn ihr gesammter Stickstoff als Gaswasser aufträte, pro Tonne Kohle 142 bis 226 Gallonen Gaswasser von 1,020 geben würden, während in Wirklichkeit selten über 45, meist nur 25, in London bis hinunter auf 13 Gall erhalten werden.

W. Foster[1]) erhielt von 100 Thln. des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs bei Laboratoriumsversuchen:

14,50 Thle. als Ammoniak,
1,56 „ „ Cyan,
35,26 „ „ elementaren Stickstoff im Leuchtgas,
48,68 „ im Koks zurückbleibend.

Watson Smith[2]) fand, daß der von Foster in seinen Berechnungen vernachlässigte Steinkohlentheer 1,667 Proc. N enthielt (das Pech 1,595, die Theeröle etwa 2 Proc.), was nicht ganz 0,1 Proc. Stickstoff, auf 100 Thle. der ursprünglichen Kohle berechnet, ausmacht. Im Koks fand er:

Gewöhnlicher Gaskoks . . .	1,375 Proc.	Stickstoff
Bienenkorb-Ofen-Koks . . .	0,511 „	„
Koks von Carvès-Oefen . .	0,384 „	„

Dies zeigt, daß viel weniger Stickstoff bei dem kurzdauernden Vorgange der Gasfabrikation, als bei dem langanhaltenden Verkokungsproceß in Koksöfen fortgeht.

Cl. Winkler (vgl. S. 469) giebt Resultate eines in Koksöfen gemachten Versuches an, wonach 28,7 Proc. des in der Kohle enthaltenen Stickstoffs im Koks verblieb, und 71,3 Proc. mit den Gasen entwich.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 43, 105. [2]) Ibid. 45, 144.

Hieraus ergiebt sich von vornherein, daß das Ausbringen von Ammoniak mit dem Stickstoffgehalt der Kohlen nicht genau parallel geht. Nach Schilling ergiebt in der Mehrzahl der Fälle eine sauerstoffärmere Kohle mehr ihres Stickstoffs als Ammoniak; doch trat dies selbst in den beobachteten acht Fällen keineswegs überall ein, und dürfte wohl dieser Punkt noch näherer Untersuchung bedürfen. Bei eigentlichen Kohlen (mit Ausschluß der als „Zusatz“ dienenden Platten- und Braunkohlen) kann der in Ammoniak übergehende Theil des Stickstoffs schon von 6,4 bis 17,4 Proc. des Gesammtstickstoffs, also etwa im Verhältnisse von 1 : 3 schwanken.

Verfahren zur Vermehrung des Ammoniak-Ausbringens bei der Gasfabrikation.

1. Mittelst Kalk. W. J. Cooper (E. P. Nr. 5713, 1882) mischt mit der Kohle vor der Destillation Kalkhydrat, Aetzkalk, kohlensauren Kalk oder gebrauchten Gaskalk, zum Zwecke einer Vermehrung des Ausbringens an Ammoniak, Theer und Gas. Dieses Verfahren ist von J. A. Wanklyn[1]) besprochen worden. Es wird gewöhnlich so ausgeführt, daß man $2^1/_2$ Proc. der Kohle an Aetzkalk löscht, und das Product mit der Kohle vor dem Eintragen in die Retorten mischt. Diese „gekalkte Kohle“ soll einen etwas größeren Bruchtheil ihres Kohlenstoffs in Form von flüchtigen Substanzen (Theer und Gas) abgeben, ebenso viel weniger Schwefel, in flüchtigen Formen, und viel besseren Koks als gewöhnlich. In der auf Wanklyn's Vortrag folgenden Discussion wurden die letzteren Punkte ernstlich bestritten; es wurde gezeigt, daß die Zurückhaltung von Schwefel im Koks einen beträchtlichen Verlust im Werthe der gebrauchten Reinigungsmasse verursacht, und daß die Qualität des Koks wirklich verschlechtert wird. Aber man kann nicht leugnen, daß einer der von Wanklyn vorgebrachten Punkte richtig ist; daß nämlich durch Cooper's Verfahren mehr Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird. Eine Anzahl von Gasingenieuren bezeugten einen namhaften Zuwachs von Ammoniak; in einem Falle verdoppelte sich dessen Menge; die höchste im Großen erhaltene Menge entsprach 16 kg schwefelsaurem Ammoniak auf 1 Tonne Kohle. Ob dieser Gewinn an Ammoniak nicht durch die Kosten des Kalkzusatzes und den Verlust von Schwefel in der Reinigungsmasse aufgewogen wird, ist eine nach den localen Umständen zu entscheidende Frage. Bisher hat nur eine kleine Zahl von Gaswerken das Cooper'sche Verfahren eingeführt, und nach von mir im Jahre 1886 von höchst vertrauenswerther Stelle eingeholter Information bestand nur wenig Aussicht auf dessen weitere Ausbreitung, da der Mehrausbeute an Ammoniak verschiedene Schattenseiten entgegenstehen.

Aus den von E. Schilling gemachten Versuchen (siehe die Tabelle S. 475) geht hervor, daß das „Kalken“ der Kohle eine ungemein verschiedene Wirkung auf verschiedene Kohlensorten hat. In einigen Fällen ist die dadurch bewirkte Ammoniak-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 438; 1884, p. 12.

zunahme sehr gering (3 bis 11 Proc.), in anderen ergiebt sich sogar eine kleine Abnahme (2 bis 4 Proc.); nur in zwei von den acht untersuchten Fällen ergab sich eine erhebliche Zunahme, nämlich bei der englischen Kohle (Boldon gas-coal) um 30,7 Proc., bei der sächsischen um 84,4 Proc. Man wird also in dieser Beziehung mit großer Vorsicht verfahren müssen. Schilling's weitere Versuche erwiesen auch die von Guéguen und Parent gemachte Annahme als unrichtig, wonach die Vermehrung des Ammoniaks beim „Kalken“ durch das Hydratwasser des Kalks veranlaßt werden soll, welches die Menge des in der Retorte vorhandenen Wasserdampfes vermehrt.

Ueber den Einfluß des Kalkes auf die trockene Destillation der Steinkohlen sind weitere Versuche von Knublauch[1]) gemacht worden. Hiernach erhöht sich durch Zusatz von $2^1/_2$ Proc. Kalk die Gasausbeute um 5 Proc., aber die Leuchtkraft des Gases wird um 5 Proc. erniedrigt. Die Koksausbeute ist ein wenig größer, aber der Heizwerth im Ganzen derselbe wie früher. Die Quantität des Theers ist 10 Proc. geringer, seine Qualität schlechter. An Ammoniak bekommt man 20 Proc. mehr; an Schwefelwasserstoff um 1,4 pro 1000 Kohle weniger, und es fällt der trockenen Reinigung weniger davon zu. Das Rohgas enthält 10 Proc. Kohlensäure mehr als ohne den Kalk; das meiste davon wird bei der nassen Reinigung entfernt. Die Menge des Ferrocyans wird indirect etwas vermindert.

2. Mittelst Wasserstoff. R. Tervet (E. P. Nr. 1842, 1883) läßt Wasserstoff über Kohlen, Schiefer etc. in den Retorten während der Destillation, oder über den davon zurückbleibenden Koks streichen. Der Wasserstoff soll wie bei der Fabrikation von Wassergas, oder durch Leiten von Leuchtgas über stark glühende Kohlen erhalten werden. Man soll einen großen Ueberschuß über die zur Verbindung mit dem Stickstoff der Kohle nöthige Menge hinaus nehmen, und denselben Wasserstoff mehrmals hinter einander in den Retorten verwenden. Dieses Verfahren ist von Tervet[2]) selbst ausführlich besprochen worden; doch geht gerade aus seinem Aufsatze hervor, daß seine Experimente nur ganz im Kleinen gemacht worden sind. Er erhielt Ammoniak bis zum Betrage von circa 40 kg schwefelsaures Ammoniak pro Tonne Kohle, aber beim Arbeiten mit „etwas größeren Mengen“, nämlich mit 50 g Kohle, fiel das Ausbringen auf 17,5 bis 30 kg pro Tonne; augenscheinlich ist kein einziger Versuch im Großen gemacht worden, und es besteht gar kein Anhaltspunkt zur Beurtheilung der nöthigen Kosten. Ich muß daher auf das Original verweisen.

3. Mittelst Wasserdampf. Die zu dieser Classe gehörigen Verfahren sind kaum auf wirkliches Leuchtgas anwendbar, und werden daher später besonders aufgeführt werden. Jedoch scheint folgendes Verfahren von H. Kenyon (E. P. Nr. 1016 von 1886) auch auf Leuchtgas abzuzielen.

Die von außen geheizten Oefen sind in Reihen und zwar paarweise angeordnet, so daß die Gase aus dem einen Ofen nach Belieben in den zweiten oder direct abgeleitet werden können. Die Natur der Beschickung variirt mit den ge-

[1]) Journ. f. Gasbel. 30, 55 u. 96. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 445.

wünschten Producten. Zur Herstellung von Leuchtgas wird ein Ofen eines jeden Paares mit Kohle beschickt, und das producirte Gas passirt auf seinem Wege zur Hydraulik den hocherhitzten zweiten Ofen behufs Umwandlung der Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe in Benzol und freien Wasserstoff. Ist die Charge des ersten Ofens weißglühend, so wird die Verbindung mit dem zweiten Ofen abgeschnitten und letzterer mit Kohle beschickt, worauf die Gase aus demselben durch den weißglühenden Koks des ersten Ofens geleitet werden, wobei der freie Wasserstoff Ammoniak liefert. Später wird überhitzter Dampf verwendet, um in einem der Oefen Kohlenwasserstoffe einzuführen, behufs Umwandlung in Benzol und freien Wasserstoff und um im zweiten Ofen den Schwefel aus dem Koks aufzunehmen, worauf die Operationen umgekehrt werden. Soll Heizgas hergestellt werden, so wird überhitzter Dampf allein angewendet und nur in den zuletzt beschickten Ofen eingeführt, um die Zersetzung des Ammoniaks zu verhindern. Der Koks wird mit einer Alkalilösung besprengt, weißglühend gemacht und dann überhitzter Dampf und hocherhitzte Luft darüber geleitet. Die gebildeten Alkalicyanide können aus der Asche ausgelaugt werden, oder man zersetzt sie durch überhitzten Dampf behufs Gewinnung von Ammoniak, wobei man das Alkali durch Auslaugen wiedergewinnt. Dem Koks können Alkalisalze beigemischt werden behufs Vergrößerung der Ausbeute an Cyaniden. Das erzeugte Leuchtgas erhält einen Ueberschuß von Ammoniak, indem man es in einem Wascher mit Ammoniakflüssigkeit behandelt, worauf man dem Gase die Ammonsalze durch Waschen mit Wasser entzieht. Die Flüssigkeit aus den Waschern wird wieder nutzbar gemacht, indem man sie in einem Thurm mit ammoniakhaltigem Dampf behandelt, der aus den Blasen kommt, in denen die Flüssigkeit concentrirt wird.

Ammoniak unmittelbar aus Leuchtgas ohne Scrubber.

F. J. Bolton und J. A. Wanklyn (D. R.-P. Nr. 16788) lassen das rohe, von Theer befreite, aber nicht gewaschene Gas durch einen Reiniger gehen, in dem Superphosphat auf Horden ausgebreitet ist; auf diesem Wege wird ein ammoniakalischer Dünger gebildet, ohne daß man Gaswasser zu sammeln und destilliren braucht, und ohne Schwefelsäure aufzuwenden.

Dieses Verfahren wird durch ein weiteres Patent (E. P. Nr. 2709, 1882) auf die Gase auf Koksöfen und Hohöfen ausgedehnt. Man läßt diese durch Röhren gehen, in welche überhitzter Wasserdampf einströmt, um den Theer zu entfernen. In diesen Röhren sind Drahtnetze oder gewellte Eisenbleche der Länge nach angebracht, um den Theer und den Ruß aufzufangen. Die Gase werden dann durch gelochte Horden gehen gelassen, auf denen Superphosphat, Gyps oder mit Schwefelsäure befeuchteter Koks zur Condensation des Ammoniaks ausgebreitet ist; bei daran reichen Gasen läßt man sie zuerst über flache, mit Schwefelsäure gefüllte Pfannen streichen.

Bunte[1]) hat praktische Versuche mit diesem Verfahren beschrieben. Das angewendete Superphosphat war aus Mejillones-Phosphat dargestellt, und wurde

[1]) Dingl. Journ. 245, 40.

zuerst mit Gaswasser neutralisirt, um die Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe des Gases durch freie Schwefelsäure zu verhindern. Das von den Scrubbern kommende Gas, mit 60 g NH_3 pro 100 ccm, wurde über das Superphosphat geleitet, wobei das Ammoniak auf 3,4 g zurückging. Bei einem zweiten Versuche enthielt das gewaschene Gas 60 g NH_3, bei Unterlassung des Waschens 108 g pro 100 ccm; das aus dem Superphosphat-Apparat kommende Gas zuerst 8 bis 9, später 12, bei zunehmender Sättigung des Superphosphats zuletzt 59 g NH_3. Wenn dieser Proceß im Großen ausgeführt werden sollte, so müßte man augenscheinlich eine ganze Batterie von Reinigern, zur methodischen Arbeit wie bei den Eisenoxydreinigern, einführen, wobei das Gas zuletzt immer über frischen Superphosphat strömt.

Vorster und Grüneberg (D. R.-P. Nr. 21 837) lassen Leuchtgas über Horden strömen, welche mit einer Mischung von Kieselguhr oder Flugstaub und Schwefelsäure beschickt sind. Ein anderes Patent (Nr. 25 466) zählt viele andere poröse Substanzen für diesen Zweck auf.

A. P. Price (E. P. Nr. 6983, 1884) wendet Schwefelsäure und schweflige Säure, mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumphosphat zur Zurückhaltung des Ammoniaks aus Leuchtgas an.

Ammoniak aus gebrauchter Gas-Reinigungsmasse.

Man gewinnt dies häufig durch einfache Auslaugung, Ansäuren mit Schwefelsäure und Eindampfen. Solches Sulfat ist häufig sehr unrein und enthält besonders oft große Mengen von Rhodanammonium. Th. Richters (D. R.-P. Nr. 15 206) wäscht oder dämpft deshalb die Reinigungsmasse jedesmal vor der Regenerirung, am besten unter Behandlung mit einem Luftstrome, in einem mit Scheidewänden versehenen Kasten. Auf diesem Wege wird die Regenerirung mit der Ammoniakgewinnung verbunden, da der Oxydationsproceß des Schwefeleisens zu Eisenoxyd und freiem Schwefel so viel Wärme ausgiebt, daß das Ammoniak ausgetrieben wird und aus der entweichenden Luft durch Säure ausgewaschen werden kann.

2. Erzeugung von Ammoniak durch Behandlung von Steinkohlen oder bituminösem Schiefer mit Wasserdampf.

Wir haben S. 473 ff. gesehen, daß bei der gewöhnlichen Gasfabrikation nur ein kleiner Theil des Stickstoffs der Kohle in Ammoniak umgewandelt wird und der größere Theil im Koks zurückbleibt. Ein ähnliches Verhältniß findet bei der Destillation von bituminösen Schiefern statt, wie sie besonders in Schottland ausgeübt wird. Hieraus sind eine Anzahl von Versuchen entsprungen, durch besondere Behandlung viel mehr Ammoniak zu gewinnen. Wir können zu diesen schon die in dem letzten Abschnitte erwähnten Verfahren rechnen; aber während diese noch gleichzeitig auf die Darstellung von Leuchtgas als Nebenproduct abzielten, werden

wir jetzt von den Verfahren handeln, welche die Kohlen hauptsächlich auf Ammoniak verwerthen und dabei ein nicht zur Beleuchtung, sondern nur zur Heizung taugliches, dem bekannten „Wassergas“ mehr oder minder ähnliches Gas erhalten. Dies kommt daher, daß alle diese Verfahren mittelst Wasserdampf arbeiten. Wir behandeln natürlich hier nicht die Anwendung von Wasserdampf zur Verbesserung von Generatorgas im Allgemeinen, sondern nur das sich auf Vermehrung der Ammoniakproduction Beziehende, und verweisen auf die von Scheurer-Kestner ausgesprochene Ansicht über die Aussichten dieser Bestrebungen im Allgemeinen (S. 469).

W. Young und G. T. Beilby (E. P. Nr. 5084, 1882) führen Kleinkohle, Schiefer, Torf etc. in fein vertheiltem Zustande in stark glühende Retorten ein, wo sie in einem Strome von Wasserdampf und Luft verzehrt werden, mit Erzeugung eines an Ammoniak reichen Heizgases, das mit unzersetztem Wasserdampf gemengt ist. Dieses Gas wird theilweise abgekühlt und das Ammoniak dann durch Schwefelsäure herausgenommen, worauf das Gas dann zu Heizzwecken gebraucht werden kann. Beilby hat eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens gegeben [1]). Sein Princip ist dies: die Kohle zuerst in einem Wasserdampfstrom zu destilliren und den, noch 60 Proc. des Stickstoffs zurückhaltenden, Koks in einem Gemisch von Wasserdampf und Luft zu verbrennen, wobei der erstere in so großem Ueberschuß ist, daß das von dem Stickstoff des Koks herstammende Ammoniak vor Zersetzung geschützt wird. Wenn dieses Verfahren richtig ausgeführt wird, so wird Ammoniak entsprechend $^3/_5$ bis $^4/_5$ des im Koks enthaltenen Stickstoffs erzeugt, das ist drei- oder viermal so viel, als bei der wirksamsten trockenen Destillation erzeugt wird. Dieses Resultat kann jedoch nur durch eine theilweise oder gänzliche Verzehrung des kohligen Rückstandes erreicht werden, so daß das Verfahren nur Gas, nicht Koks, aus den Kohlen zu gewinnen gestattet. Eine Hälfte des fixen Kohlenstoffs wird durch den Sauerstoff des Wasserstoffs oxydirt, wobei ihr Aequivalent an Wasserstoff frei wird. Das Gas ist dadurch viel wasserstoffreicher als gewöhnliches Generatorgas, oder selbst das Gas der Wilson'schen Generatoren, wo auch Dampf angewendet wird, und ist daher ein werthvollerer Brennstoff. Folgende Analysen beweisen dies:

	Wilson's Gas	Young u. Beilby's Gas
Kohlensäure	7,14	15,40
Wasserstoff	12,15	34,53
Kohlenoxyd	19,83	10,72
Methan	3,91	4,02
Stickstoff	57,24	35,33
	99,97	100,00.

Dieses Princip ist durch zwei verschiedene Formen von Gasgeneratoren verwirklicht worden. Die erste Form hat den Zweck, Retorten für Destillation von bituminösen Schiefern zu heizen. Sie besteht aus einer verticalen Ziegelretorte, mit einer oberen Verschlußthür und Gasrohr, in Verbindung mit einem Conden-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1884, p. 216; vgl. auch 1885, S. 220 u. 472.

sationssystem. Unten endet die Retorte in einen geschlossenen Feuerherd und Aschenfall mit Regulirungsthüren und Schiebern. Die Kleinkohle ꝛc. wird durch die obere Thür eingetragen und füllt die ganze Retorte, indem sie auf den Roststäben ruht. Der obere Theil der Retorte ist von Feuercanälen umgeben und wird auf voller Rothgluth erhalten. In diesem Theil der Retorte wird die Kohle destillirt und giebt Gase und Dämpfe ab, welche durch das Abzugsrohr weggehen, abgekühlt und condensirt werden. Sowie der Koks in der Retorte herabsinkt, wird er von einem Wasserdampfstrom getroffen, welcher mit dem Kohlenstoff Wassergas und zugleich mit dem Stickstoff Ammoniak bildet, die mit den anderen flüchtigen Producten fortgehen. Wenn der noch unverzehrte Koks auf dem Roste ankommt, wird er durch geregelte Luftzufuhr zu Kohlenoxyd verbrannt. Dieses rothglühende Kohlenoxyd geht am unteren Theile der Retorte durch Füchse ab und wird in den den oberen Theil der Retorte umgebenden Zügen verbrannt. Die Gase des oberen Retortentheils werden, nachdem sie ihrer condensirbaren Bestandtheile beraubt worden sind, ebenfalls zurückgeführt und zur Heizung der Retorten verwendet. Bei diesem System wird weniger Brennstoff als in offenen Oefen verbraucht, und Ammoniak und Theer von größerem Werthe als den ursprünglichen Kosten der Kohle gewonnen. Etwa 200 dieser Retortengeneratoren sind in schottischen Schieferölfabriken im Betriebe.

Die zweite Form ist bestimmt für Gasproduction zum Feuern für Dampfkessel oder zu metallurgischen Zwecken. Der Retortenmantel ist wie im vorigen Falle aus Ziegeln mit Nuthe und Feder erbaut, aber ist von kreisförmigem Querschnitt und viel größerem Durchmesser. Oben ist er durch einen flachen gußeisernen Fülltrichter mit zwei Beschickungsthüren geschlossen; durch das Centrum des Trichters führt ein großes eisernes Rohr halbwegs hinunter in die Retorte. Dieses Rohr dient zur Abführung der Gase und mündet oben in eine große, entlang der Retortenbatterie laufende Flugstaubkammer. Aus dieser geht das Gas in die Condensatoren und den Exhaustor. Der Boden der Ziegelretorten ruht auf einem eisernen Schuh, mit einer Thür außerhalb des Gemäuers. Hier werden Wasserdampf und Luft eingeblasen. Das zur Heizung der Retorte bestimmte Gas und die Luft dazu werden durch Röhren in den Mauern hinaufgeführt und dadurch vorgewärmt. Die die Retorten umgebenden Feuergase werden durch Kaminzug abwärts gezogen und geben vor Einmündung in den Hauptcanal ihre Hitze an den eisernen Schuh ab, durch welchen Luft und Dampf eintreten.

Gaskühler und Wascher. Wenn man kohlige Rückstände durch einen Ueberschuß von Wasserdampf vergast, so wird sehr viel Hitze durch die große Menge des erzeugten Gases weggeführt. Um diese zum Theil zu ersparen und wieder für den Proceß nutzbar zu machen, sind verschiedene Formen von Regenerativcondensatoren erdacht worden. In solchen gehen die heißen Retortengase durch in Wasser eingetauchte oder durch Wasserstrahlen benetzte Röhren. Diese sind in einem Behälter eingeschlossen, durch den ein Luftstrom gepreßt wird. Die Luft wird entsprechend ihrer Temperatur und derjenigen der benetzten Oberflächen mit Wasserdampf gesättigt, und wird durch weitere Zufuhr von Dampf brauchbar für die Veraschung der Kohle in den Retortengeneratoren. Da die Wärme in dem

Processe hauptsächlich für die Verdampfung von Wasser verbraucht wird, so sieht man deutlich die günstige Wirkung dieser Methode, Wasserdampf durch Hitze von ziemlich niedrigem Grade zu erzeugen. Luft von 65° nimmt ein Viertel ihres Gewichtes an Wasser auf, bei 74° ein Drittel, bei 80° die Hälfte, bei 85° ihr eigenes Gewicht, bei 93° ihr doppeltes Gewicht; daher kann man durch ein verhältnißmäßig kleines Luftvolum große Mengen von Wasser verdampfen. Solche Condensationsvorrichtungen standen im Jahre 1885 seit zwei Jahren zu Pentland in sehr gutem Betriebe.

Nach Beilby's Angaben werden von 100 Thln. des in den bituminösen Schiefern enthaltenen Stickstoffs (etwa 1 Proc. des Schiefers) bei der Destillation auf Paraffinöl in gewöhnlicher Art verwerthet: 17,0 als Ammoniak in dem wässerigen Destillat, 20,4 als alkaloidhaltiger Theer, 62,6 in dem rückständigen Koks. Wenn die Destillation zuerst bei dunkler Rothgluth geführt und der Rückstand darauf bei Anwesenheit im Wasserdampf einer hellen Rothgluth ausgesetzt wurde, so blieb nur 4,9 Proc. des Gesammtstickstoffs im Koks, während 74,3 Proc. als Ammoniak und 20,8 Proc. als alkaloidhaltiger Theer gewonnen wurde. Eine gewisse Menge Luft läßt sich dem Wasserdampf beimengen, ohne die Menge des Ammoniaks ernstlich zu verringern. Der Vortheil davon ist, daß ein gewisser Betrag von Wärme in der Retorte selbst erzeugt, und weniger Wärme von außen zugeführt werden muß.

So geistreich auch das Verfahren von Young und Beilby ausgedacht ist, so kann man demselben doch bei den gegenwärtigen Ammoniakpreisen kaum eine große Verbreitung versprechen. Man muß auch bedenken, daß die Bedingungen zur Erzeugung eines Maximums von Ammoniak und diejenigen zur Erzeugung des best möglichen Wassergases einander entgegengesetzt sind. Für den ersteren Zweck sollten wir die Temperatur, wenn möglich, unter 500° halten, da das Ammoniak unter begünstigenden Umständen schon unter 500° anfängt sich zu zersetzen und bei 780° völlig gespalten ist. Aber um der theoretischen Wassergas-Reaction:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

möglichst nahe zu kommen, sollte die Temperatur mindestens 900° betragen; darunter gewinnt die Reaction:

$$C + 2H_2O = CO_2 + H_4$$

die Oberhand. Factisch ist die beste Temperatur zur Erzeugung von gutem Wassergas um 1000°.

Diese Schwierigkeit läßt sich nur durch einen Ueberschuß von Wasserdampf umgehen. H. Grouven läßt bei seinem analytischen Verfahren zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen durch seinen Apparat eine das Gewicht der Substanz um das Zwanzig- oder Dreißigfache übersteigende Menge von Dampf streichen. W. Foster (s. u.) braucht die sechzehnfache Menge. So etwas kann man natürlich unmöglich im Fabrikbetrieb thun; aber Young und Beilby fanden, daß, wenn man Dampf und Luft mischt, 60 bis 70 Proc. des Stickstoffs im Großen als Ammoniak erhalten werden können mit einem Aufwande von nur $1^1/_4$ Thln. Dampf auf 1 Thl. Kohle. Es ist übrigens aus ihren eigenen Ana-

lysen (s. o.) ersichtlich, daß das von ihnen erhaltene Heizgas ein verhältnißmäßig armes ist.

Man darf nicht vergessen (und Beilby anerkennt dies durchaus in seinem Aufsatze), daß schon 1878 Grouven (S. 466) erkannt hatte, daß die Einführung von überhitztem Wasserdampf bei der Verkohlung organischer Substanzen die daraus gewinnbare Menge Ammoniak sehr vermehrt. Lange nach ihm und auch später als Young und Beilby (deren Patente von 1881 und 1882 datiren) lenkte W. Foster[1]) die Aufmerksamkeit auf dieselbe Thatsache. Vermittelst eines enormen Ueberschusses von Wasserdampf (16 mal der theoretischen Menge) vermochte er 61,6 Proc. des Koks-Stickstoffs in Ammoniak zu verwandeln, während 35 Proc. zurückblieben und 3,4 Proc. verloren gingen. Er nimmt an, aber ohne irgend welche Begründung, daß im Großen die erforderliche Dampfmenge „die theoretische nicht allzusehr übersteigen werde". Seine Berechnungen über den Wärmewerth des Wassergases sind völlig unrichtig[2]).

L. Mond (E. P. Nr. 3923, 1883) verwerthet ebenfalls die Thatsache, daß eine niedrigere Temperatur und die Anwesenheit von Wasserdampf in Gasgeneratoren für die Bildung von Ammoniak günstig sind. Er führt in den Ofen eine beschränkte Menge Luft ein, beladen mit viel Wasserdampf oder Wasserstaub. Die entstehenden Gase sollen reicher an Wasserstoff und Heizkraft sein und mehr und reicherer Theer abfallen. Man kann die Temperatur auch durch Verwendung von theilweise des Sauerstoffs beraubter Luft, wie Rauchgas, niedrig halten. Ammoniak und Theer werden durch Abkühlung ꝛc. condensirt, oder man absorbirt das Ammoniak ohne Abkühlung durch eine Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium, oder durch Schwefelsäure. Als neu nimmt er in Anspruch, daß man die beschränkt zugeführte Luft mit so viel Dampf oder Wasser beladet, daß die Verbrennungstemperatur Dunkelrothgluth nicht übersteigt. (Vermuthlich wird man hierbei mehr Ammoniak bekommen, aber das Generatorgas dürfte schwerlich gut sein.)

In einem weiteren Patent (E. P. Nr. 8973, 1885) beschreibt Mond besondere Mittel zur Kühlung und Condensation von Generatorgasen. Er läßt sie durch einen Koksthurm gehen, in dem sie durch Wasser auf 40° abgekühlt werden. Dieses mit Ammoniak und theerigen Substanzen beladene Wasser wird nachher durch einen anderen, in entgegengesetzter Richtung fließenden Wasserstrom gekühlt, wieder durch den Thurm geschickt, wieder gekühlt, und so immer wieder von Neuem gebraucht. Da der im Generatorgas enthaltene Wasserdampf durch diese Behandlung condensirt wird, so wird eine dem entsprechende Menge Wasser von Zeit zu Zeit abgezogen und das Ammoniak daraus gewonnen. Um dieses sofort als Sulfat zu erhalten, bedient man den Koksthurm mit 2 procentiger Schwefelsäure und benutzt die entstehende Lösung von Ammoniumsulfat, nach Zusatz von mehr Schwefelsäure, immer wieder von Neuem, bis sie hinreichend concentrirt zur Gewinnung des Salzes ist. Der Theer wird wie gewöhnlich abgeschieden, und die

---

[1]) Proc. Inst. Civil Engineers 1883/84, 77. T. 3.

[2]) Vgl. meine Kritik, ebendas., S. 65 u. 76.

Rückstandsgase als Heizgas verbrannt. Durch dieses Verfahren soll man fast alles oder alles jetzt zur Dampferzeugung für Gasgeneratoren nach den Patenten Nr. 3821 und 3923 von 1883 (deren erstes nichts mit der Gewinnung von Ammoniak zu thun hat) erforderliche Brennmaterial ersparen können.

Ein demjenigen von Young und Beilby sehr ähnliches Verfahren ist das von G. R. Hislop (E. P. Nr. 5252, 1882).

H. Simon und Watson Smith (E. P. Nr. 4871, 1883) wollen Wasserdampf zugleich mit Kohlenwasserstoffen in flüssiger oder Dampfform in Gasretorten, Koksöfen oder Gasgeneratoren einführen. Während der Sauerstoff des Wasserdampfes sich mit dem Kohlenstoff verbindet, wird ein Theil des frei werdenden Wasserstoffs sich mit dem Stickstoff der theilweise zersetzten Kohle zu Ammoniak, und ein anderer Theil mit dem Schwefel der Kohle verbinden, so daß die Qualität des Koks verbessert wird. Dieses Verfahren ist erst versuchsweise ausgeführt worden.

A. French (E. P. Nr. 5945, 1885) erhitzt Materialien, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Kochsalz oder andere Chloride enthalten, in einem Schachtofen unter Einführung von Luft und Wasserdampf, bei continuirlicher Arbeit. Die hier stattfindende Reaction soll sein:

$$2NaCl + H_2SO_3 + 3H_2O + 2N + C = 2NH_4Cl + Na_2SO_4 + CO_2.$$

Fast aller Stickstoff soll als Salmiak erhalten werden; ein kleiner Theil verbindet sich „mit Kohlenstoff und Chlor, Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Schwefeldioxyd zur Bildung verschiedener Cyanverbindungen“. Ich enthalte mich einer Kritik, und verweise auf die Versuche von Solvay und Wagner (S. 449).

3. Ammoniak aus Koksöfen.

Da die Gewinnung von Ammoniak als Nebenproduct der Koksfabrikation stets gleichzeitig mit derjenigen von Theer stattfindet, haben wir diese Industrie bereits im 2. Capitel, S. 33 ff. vollständig beschrieben. Wir haben auch gesehen (S. 6 f.), welchen Umfang diese Industrie schon gewonnen hat, welche Menge Ammoniak aus dieser Quelle erhalten werden könnte, und daß gerade dieser ungeheure Zuwachs zu unseren Quellen von Ammoniak (und Theer) selbst in seinen ersten Anfängen schon dazu beiträgt, die Preise nieder zu halten und die Gewinnung der Nebenproducte zu einem Verfahren von zweifelhaftem Vortheil zu machen. Immerhin kann man kaum bezweifeln, daß es nur eine Frage der Zeit ist, wenn die ungeheure Vergeudung von Substanz, welche jetzt bei der Koksfabrikation, besonders in England, herrscht, der Vergangenheit angehören wird, und wenn es wunderbar erscheinen wird, daß man sie je zuließ, nachdem man einmal erkannt hatte, daß dies nicht nöthig sei, und daß guter Koks zusammen mit Theer und Ammoniak fabricirt werden kann. Freilich wird eine gewisse Verschiebung der Preise stattfinden müssen; so lange als noch immer eine große Menge Theer zur Heizung verbrannt werden muß, wofür er etwas mehr als den Werth von Gaskoks hat, kann sein Preis diesen Werth nicht sehr übersteigen, und

der Ammoniakpreis wird nicht allein durch Ueberproduction, sondern auch durch die Mitbewerbung des Chilisalpeters niedergehalten werden. Aber zum Glück steht die Sache nicht so, daß kein genügender Abzug für jene Producte gefunden werden könnte; gerade so wie eine unbegrenzte Menge von Theer als Brennmaterial verwerthet werden kann, und zwar in den Gasfabriken selbst, kann andererseits die Landwirthschaft factisch jede ihr von der Industrie zu bietende Menge Ammoniak aufnehmen, wenn nur der Preis niedrig genug ist. Dies scheint in der That die einzige Möglichkeit zu sein, eine viel größere Bevölkerung durch die Bodenerzeugnisse zu ernähren als jetzt. Aber natürlich wird der pecuniäre Gewinn der Gasfabriken an Theer und Ammoniak erheblich vermindert, und Ersatz dafür anderswo gesucht werden müssen.

Mit Bezug auf die Einzelheiten der Condensationsapparate verweise ich auf das 2. Capitel; mit Bezug auf Bolton und Wanklyn's Verfahren zur Behandlung des Gases mit überhitztem Wasserdampf und Leiten durch Superphosphat zur Absorption des Ammoniaks auf S. 478. Hier erwähne ich nur das Verfahren von P. Frauencron und H. Strack (D. R.-P. Nr. 32691), wonach man heiße Koksofengase durch ein Gemisch von Kohlen- oder Koksasche, wie sie bei metallurgischen Operationen entsteht, mit Staubkohle und Kalk, und dann in gewöhnliche Condensationseinrichtungen leitet.

4. Ammoniak aus Hohofengasen.

Die allgemeinen Principien der Gewinnung von Ammoniak, gemeinschaftlich mit einer Art von Theer, aus Hohofen-Gichtgasen sind im 2. Capitel, S. 74, erwähnt worden und ich muß zuvörderst hierauf verweisen, insbesondere auf das Gartsherrie-Verfahren. Hier führe ich nur die Methoden an, welche mit Vernachlässigung des Theers ausschließlich auf die Gewinnung von Ammoniak aus Hohofen-Gichtgasen abzielen.

Swindells und Lancaster (Fr. Pat. Nr. 115832 von 1876) glauben, daß man nicht nur das in den Hohofengasen schon vorhandene Ammoniak, sondern auch das durch die Zersetzung von Cyanverbindungen erhaltbare mittelst überhitzten Wasserdampfes gewinnen könne. Die mit diesem gemischten Gase leitet man durch glühenden Brennstoff, dann durch Kalkmilch, und zuletzt durch glühende, mit Ziegelbrocken gefüllte Kammern, worauf das Ammoniak aus ihnen ausgewaschen wird.

Gavin Chapman (E. P. Nr. 5523, 1881) führt die Gichtgase durch eine mit durchlöcherten Scheiben gefüllte Kammer. Die Durchbrechungen einer Scheibe alterniren mit denen einer anderen, so daß jedes Loch einer vollen Stelle in einer anderen Scheibe entspricht. Diese Scheiben sitzen an einer sich drehenden horizontalen Welle und tauchen mit ihrem unteren Theile in ein Säure enthaltendes Gefäß. Der die Scheiben bedeckende Deckel taucht ebenfalls in die Säure, deren verdampfendes Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt werden muß. Ein anderes

Patent desselben Erfinders (E. P. Nr. 6406, 1884) enthält einige Abänderungen hierzu.

G. Neilson (E. P. Nr. 440, 1882) stellt eine große Zahl thönerner oder sonst aus säurebeständigem Material gefertigter Platten mit Zwischenräumen in eine Kammer und berieselt sie mit verdünnter Säure, während die Gichtgase dazwischen aufsteigen. Die Ammoniaklösung läuft am Boden ab.

John und James Addie (E. P. Nr. 4758, 1882) fixiren das Ammoniak durch Mischung der Gichtgase mit schwefliger Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure in Gas- oder Dampfstrom und condensiren hierauf die gebildeten Ammoniaksalze. Ihr Verfahren ist von A. Wilson besprochen worden[1]). Es zielte zuvörderst dahin ab, die Abkühlung des ungeheuren aus dem Hohofen strömenden Gasvolums, welches 13 mal so groß wie das von derselben Menge Kohlen in einer Gasretorte ausgegebene ist, wegfallen zu lassen. Das Verfahren ist in der Hütte zu Coatbridge durchgeführt worden und ergiebt schwefelsaures Ammoniak von schönster Qualität. Es besteht in der Behandlung der Gichtgase mit schwefligsaurem Gas, welches man denselben an irgend einer passenden Stellung der Gasleitung beimengt. Hierdurch erfolgt die augenblickliche Bildung von schwefligsaurem Ammoniak, welches durch den Gasstrom fortgeführt wird. Dieser wird dann in einem Waschthurm mit fortwährendem Zurückpumpen des Wassers gewaschen. Wenn man diese Behandlung auf Generatorgas anwenden will, dessen Temperatur weit höher als die von Hohofen-Gichtgas ist, so muß man die Waschthürme von außen durch Berieselung mit Wasser kühlen. Bei Gasen, deren Temperatur 260° nicht übersteigt, wird alles Wasser in dem Thurme selbst gebraucht und kommt als starke Lösung von Ammoniaksalzen heraus, deren specif. Gew. man auf 1,2 bis 1,25 steigern kann. Diese Flüssigkeit wird dann auf gewöhnlichem Wege durch Destillation auf schwefelsaures Ammoniak verwerthet; aber man kann sie für viele Zwecke ohne Weiteres, ohne Verwandlung in schwefelsaures Ammoniak, verwenden, z. B. im Ammoniaksodaverfahren oder zur Fabrikation von Salmiakgeist. Das hier erhaltene schwefligsaure Ammoniak ist stets mit schwefelsaurem und thioschwefelsaurem Ammoniak gemischt; aber dies macht natürlich nichts aus, da die Destillation mit Kalk doch alles Ammoniak frei macht. Folgende Analyse einer Lösung vom specif. Gew. 1,075 zeigt die verschiedenen Salze:

Schwefelsaures Ammoniak ..	25,7 g	pro 1 Liter enthaltend	6,6 g NH_3
Schwefligsaures " ..	34,4 "	" 1 " "	10,1 " "
Thioschwefelsaures " ..	41,8 "	" 1 " "	9,6 " "
Alle Ammoniaksalze	101,9 g	pro 1 Liter enthaltend	26,3 g NH_3

Eine andere Lauge ergab nach dem Eindampfen ein Salz in folgender Zusammensetzung (nach Tatlock):

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 458.

Schwefelsaures Ammoniak	36,13	Proc.
Schwefligsaures „	19,75	„
Thioschwefelsaures „	33,10	„
Schwefelsaures Natron	8,58	„
Freie Schwefelsäure [1])	Spur	„
Unlösliches	0,03	„
Organische Substanz	2,11	„
	100,00	Proc.

Gesammt-Ammoniak 20,31 Proc., entspr. 78,85 schwefelsaurem Ammoniak.

Die schweflige Säure wird bei diesem Verfahren durch Verbrennung von Vitriolschiefer, Kohlenpyrit, gewöhnlichem Schwefelkies u. dgl. in einer Retorte vermittelst eines eingepreßten Luftstromes erhalten.

Fig. 142.

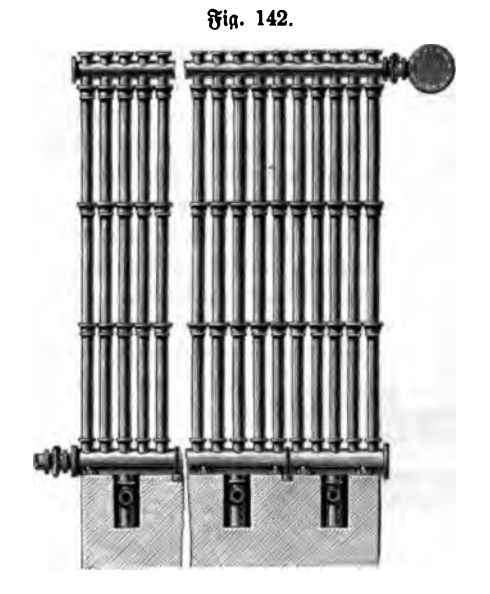


Fig. 143.



Betreffend die Frage, ob ein auf diesem Wege behandeltes Gas Schwefelverbindungen mit sich führt, welche dasselbe für metallurgische oder andere Zwecke verunreinigen können, wird die folgende Untersuchung der Gasleitung in Addie's Hütte hinter den Waschthürmen, wobei wie gewöhnlich mit Ueberschuß von schwefliger Säure gearbeitet wurde, von Interesse sein:

Schwefel pro Cubikfuß Gas 0,1 grain (sage 0,006 g),
„ „ Tonne verbrannter Kohle 1,85 Pfund (= 0,83 kg),
„ in Procent der verbrannten Kohle 0,08 Proc.

[1]) Wieso kann freie Schwefelsäure in Gegenwart von schwefligsaurem und thioschwefelsaurem Salz existiren?

Mithin beträgt der überschüssige Schwefel nur etwa ein Zehntel des ursprünglich in der Kohle enthaltenen.

Statt mit schwefliger Säure bringen R. Main und W. Galbraith (E. P. Nr. 10448, 1884) Hohofen-Gichtgase oder Koksofengase ꝛc. in Berührung mit zerstäubter Salzsäure und verwandeln dann den Salmiak in Sulfat. Das Verfahren wird kaum so billig als Addie's arbeiten.

J. Dempster (E. P. Nr. 11250, 1884) bringt zwischen den Hohöfen und den Dampfkesseln oder Winderhitzern, wo die Gichtgase verbrennen sollen, eine gewöhnliche Ammoniakblase, mit den üblichen Schwefelsäureapparaten, „Staubfängern“ und „Condensatoren“ an. Die Gase gehen dann in Waschapparate, wo die letzten Spuren von Ammoniak absorbirt werden.

Fig. 144.

Gebrüder Körting[1]) haben eine besondere Einrichtung von Röhren zum Kühlen und Waschen der Gase construirt (Fig. 142 und 143 a. v. S.). Die Röhren sind in drei Reihen angebracht, und die Verbindungen zwischen den einzelnen Röhren jeder Reihe sind der Art gemacht, daß die Gase durch eine Röhrenpartie von fünf Stück aufwärts, und durch die nächste abwärts gehen. Ein System von 450 Röhren von 30 cm Durchmesser und 3,5 m Länge giebt eine Gesammt-Luftkühlfläche von 1700 qm. Ein Injector kann vortheilhaft an mehreren Punkten eines solchen Systems angewendet werden.

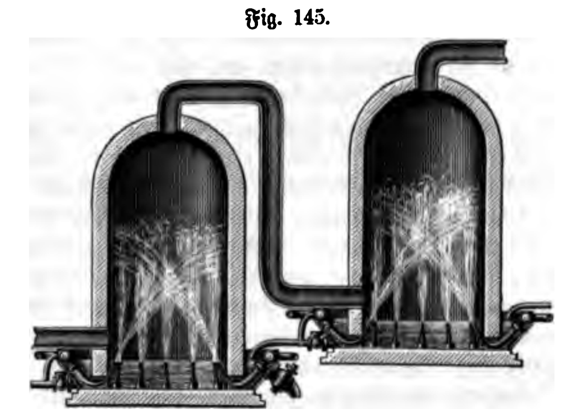
Wir wollen hier auch die von Young und Beilby construirten Waschkammern zeigen, welche die Geschwindigkeit des Gasstromes vermindern und dadurch eine vollständige Abscheidung der theerigen Substanzen bewirken sollen (S. 481). Bei der in Fig. 144 verdeutlichten Anordnung werden die Gase durch die Leitung *g* zugeführt und treten durch die mit Bleiglocken bedeckten Oeffnungen *e e* in die Kammer ein. Ein feinvertheilter Regen von Wasser oder Säure wird während des Durchstreichens der Gase unterhalten. Die gewaschenen Gase gehen bei *g'*, die Waschflüssigkeit bei *u* fort.

Fig. 145 zeigt eine bessere Einrichtung, nämlich eine Reihe von in verschiedenem Niveau angelegten Kammern, in denen die Waschflüssigkeit an dem dem Eintrittsende des Gases entgegengesetzten Ende eingeführt wird und ihrer Schwerkraft folgend durch die ganze Reihe herabrinnt, bis sie gesättigt ist.

[1]) Dingl. Journ. **254**, 260.

Mithin braucht man nicht die Flüssigkeit oben auf die Kammern zu heben und sie dort zu zerstäuben. Die Größe der Kammern ist darauf berechnet, daß für je 100 cbm des in 24 Stunden hindurchgehenden Gases wenigstens 0,5 cbm

Fig. 145.



Condensationsraum vorhanden ist. Große Kammern, in denen die abgekühlten Gase zur Ruhe kommen und die kleinen Theilchen von Theer sich dadurch gut absetzen können, scheinen am vortheilhaftesten zu sein.

5. Ammoniak aus Generatorgasen.

Wir haben schon früher die Gewinnung von Ammoniak aus Generatorgasen erwähnen müssen; z. B. in Verbindung mit dem Verfahren von Mond (S. 483) und von Abdie (S. 486), welches Wilson für anwendbar auf seine Gasgeneratoren hält. Augenscheinlich könnten die meisten der in der vorigen und der folgenden Classe beschriebenen Verfahren auch auf Gasgeneratoren angewendet werden, vorausgesetzt, daß das Ammoniak die Kosten bezahlt, und daß die Operation die Wirksamkeit des Generatorgases nicht zu sehr beeinträchtigt, was sie jedenfalls durch Abkühlung desselben thut. Wir wollen hier auch an das Verfahren von Fogarty (S. 455) erinnern, obwohl hierbei das ursprünglich in dem Generatorgas vorhandene Ammoniak nur eine unbedeutende Rolle spielt.

6. Ammoniak aus Rauchgasen.

Wir fassen hier die Versuche zur Gewinnung von Ammoniak aus anderen, als den bisher aufgezählten Quellen zusammen; besonders aus gewöhnlichen Rauchgasen, oder in Fällen, wo Rauchgase mit an Ammoniak reicheren Gasen gemischt sind, z. B. beim Verkohlen von Knochen in Töpfen. In solchen Fällen sind die bisher beschriebenen Methoden nicht wirksam genug, um die außerordent-

lich kleine Menge des Ammoniaks von dem ungeheuren Ueberschusse der verdünnenden Gase abzuscheiden, und dieses Problem ist auch bisher noch nicht genügend gelöst worden.

Fr. Lorenz (D. R.-P. Nr. 26638 und 26979 aus dem Jahre 1882) verwendet die Gase von Knochenverkohlungsöfen erst zur Dampferzeugung und läßt sie dann durch Regeneratoren gehen, um ihre meiste Wärme abzugeben. Hierauf werden sie mit heißem Wasserdampf gemischt und in einen Koksthurm geleitet; die kalten herauskommenden Gase werden zuerst wieder erhitzt, um sie von Neuem mit Dampf zu sättigen, indem man sie durch die Regeneratoren in umgekehrter Richtung wie die direct von den Oefen kommenden Gase streichen läßt, und gehen dann in einen anderen, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Koksthurm. (Die Idee, die Ofengase, welche eine äußerst geringe Menge Ammoniak enthalten, mit Wasserdampf oder Wasserstaub, der durch die Hitze der Gase verdampft wird, zu sättigen, um das Ammoniak in einem Koksthurm leichter condensirbar zu machen, weil nur auf diesem Wege alle zerstreuten Molecule von Ammoniak sogleich in genügende Berührung mit Wassermoleculen kommen, war dem „Erfinder" von mir in einem ausführlichen, vom 29. Juni 1881 datirten Gutachten vorgeschlagen worden, und ist von dem „Erfinder" ohne meine Erlaubniß oder Kenntniß in seinen Patenten verkörpert worden.)

H. Neumeyer (D. R.-P. Nr. 24511) empfiehlt heiße Schwefelsäure zur Absorption von Ammoniak aus Gasgemengen. Die Säure wird zerstäubt, indem man sie unter Druck aus Löchern in einer senkrechten, aus Hartblei bestehenden, Röhre ausströmen und gegen die Wandung einer äußeren Röhre ausspritzen läßt, während die ammoniakhaltigen Gase durch den ringförmigen Raum zwischen den Röhren ziehen. Die sich am Boden ansammelnde Flüssigkeit wird durch eine Dampfschlange erhitzt und durch eine Druckpumpe in den Zerstäuber zurückgepumpt. Auf diesem Wege erhält man eine heiße, concentrirte Lösung, aus der sich beim Erkalten schwefelsaures Ammoniak abscheidet.

H. Wellstein (D. R.-P. Nr. 28762) wendet ebenfalls zerstäubte heiße Schwefelsäure an, welche gegen die Decke der Kammer spritzt, durch welche man die ammoniakhaltigen Gase streichen läßt; so oft sich eine gewisse Menge Flüssigkeit am Boden der Kammer angesammelt hat, geht sie durch ein sich selbstthätig öffnendes Ventil in einen Pulsometer, wo sie von außen erhitzt wird, wobei der erzeugte Dampf das Pulsometer zur Wirkung bringt und die saure Flüssigkeit wieder in das obere Reservoir zurückdrückt, bis sie genügend mit Ammoniak gesättigt ist.

Die Société anonyme Lorraine industrielle de Hussigny (E. P. Nr. 5898, 1884) will das Ammoniak aus Ofengasen durch Chlorcalcium absorbiren. Die gebildete Mischung von Calciumcarbonat und Salmiak soll entweder als Düngemittel verwendet, oder aus ihr durch Erhitzen kohlensaures Ammoniak für die Ammoniaksodafabrikation entwickelt werden.

Dreizehntes Capitel.

Die Zusammensetzung und Analyse des Ammoniakwassers und die Eigenschaften seiner Bestandtheile.

Wir haben im vorigen Capitel gesehen, daß man durch eine Verbindung von Kühl- und Waschprocessen aus ammoniakhaltigen Gasen eine wässerige Lösung von Ammoniaksalzen erhält, die man „Ammoniakwasser“ nennt. Wir betrachten hier nicht solche Flüssigkeiten, welche durch directe Wirkung von schwefliger Säure, Schwefelsäure oder Salzsäure auf derartige Gase entstanden sind, sondern nur die mit Wasser allein erhaltenen. Weitaus die wichtigste Quelle von Ammoniakwasser ist der Reinigungsproceß, welchem das Leuchtgas ausgesetzt wird, und daher nennt man es meist „Gaswasser“. Die von Koksöfen und Hohöfen-Gichtgasen erhaltenen Lösungen leiten sich ebenfalls von der Steinkohle ab, und sind dem Gaswasser durchaus ähnlich, werden auch genau in derselben Weise behandelt, so daß wir sie in Zukunft stets mit in die Betrachtung des Gaswassers einschließen werden. Dies würde sich auch auf die Waschwässer von Generatorgasen beziehen, wenn diese im Großen erhalten würden. Selbst die aus gefaultem Harn oder durch die trockene Destillation von Knochen und anderen thierischen Abfällen erhaltenen Flüssigkeiten, welche freilich mit der von der Steinkohle herstammenden nicht identische Zusammensetzung haben, sind ihnen doch so ähnlich, daß bei ihrer Aufarbeitung dieselben Principien befolgt werden müssen.

Zusammensetzung des Ammoniakwassers.

Gewöhnliches Gaswasser enthält folgende Körper:

a. Bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig.

Kohlensaures Ammoniak (einfach, anderthalbfach, doppelt).
Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$.
Ammoniumsulfhydrat, $NH_4.HS$.
Cyanammonium.
Essigsaures Ammoniak (?).
Freies Ammoniak [1]).

---

[1]) Das Vorkommen von freiem Ammoniak im Gaswasser wird meist bezweifelt, ist aber von zwei competenten Beobachtern, Gerlach und Tieftrunck, nachgewiesen worden (Wagner's Jahresb. 1877, S. 1065).

b. Nichtflüchtig bei gewöhnlicher Temperatur (fix).

Schwefelsaures Ammoniak,
Schwefligsaures „
Thioschwefelsaures (unterschwefligsaures) Ammoniak,
Thiokohlensaures Ammoniak,
Chlorammonium,
Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium),
Ferrocyanammonium,
Salze von organischen Basen, namentlich Pyridinkörpern,
Phenole,
Andere Stoffe von theerigem oder empyreumatischem (brenzlichem) Charakter.

Die wichtigeren dieser Körper werden späterhin genauer beschrieben werden. Diejenigen der ersten Classe werden wir weiterhin schlechtweg als „flüchtig“ bezeichnen, in dem Sinne, daß sie durch bloßes längeres Kochen aus ihren Lösungen ausgetrieben werden, allerdings nicht unverändert, sondern zu einfacheren Verbindungen dissociirt; die der zweiten Classe nennen wir später „fix“, da sie durch bloßes Kochen nicht oder doch nur in Folge einer beginnenden Zersetzung zu sehr geringem Theile ausgetrieben werden können, so daß man das Ammoniak daraus durch Kalk in Freiheit setzen muß. Diese Unterscheidung ist für die Praxis sehr wichtig.

Das Verhältniß des Gesammt-Ammoniaks zu dem fixen Ammoniak ist den Umständen nach verschieden. Fixes Ammoniak kommt natürlich reichlicher in den Wässern von der Hydraulik vor, wo die erste Condensation stattfindet, als in den Luftkühlern und Waschern; es kann in den ersteren bis 50 Proc. des Gesammt-Ammoniaks ausmachen, in den letzteren nur 1 bis 2 Proc. Auch durch die Zusammensetzung der Kohle wird dieses Verhältniß beeinflußt. So wird z. B. der Gehalt des Gaswassers an Salmiak wesentlich von dem Chlorgehalt der Kohle abhängen. Ferner wird der Gehalt an fixem Ammoniak beeinflußt durch die Temperatur der Gasretorten, durch die Temperatur, welcher das Gaswasser ausgesetzt war, durch den Zutritt der Luft, welche das Schwefelammonium zu Thiosulfat oder noch höher oxydiren kann, und durch die allgemeine Methode des Waschens des Gases.

Dies ist namentlich von J. H. Cox betont worden[1]), aus dessen Angaben ich die folgende Tabelle construirt und auf Grammgewicht reducirt habe, in der ich jedoch nicht, wie er es thut, das Thiosulfat (unterschwefligsaure Ammoniak) den „flüchtigen“ Salzen beizähle, da ich mich durch Versuche überzeugt habe, daß es sich beim Kochen der Lösung kaum mehr als Salmiak zersetzt.

[1]) Journ. of Gas-Lighting, Report of the Leeds Meeting, Oct. 6, 1883.

I. Tabelle über die Eigenschaften und Zusammensetzung von acht Sorten Gaswasser von derselben Kohle, aber von verschiedenen Betriebsstellen entnommen.

		Aus der Hydraulik	Aus einem anderen Punkte der Hydraulik	Aus dem ersten Luftkühler	Aus dem zweiten Luftkühler	Aus dem dritten Luftkühler	Aus dem vierten Luftkühler	Aus dem ersten Wascher	Aus dem letzten Wascher
Farbe		Trüb orange, an der Luft schwarz werdend	Wie das vorige	Farblos	Fast farblos	Braunroth von Theerölen	Dunkelbraun von Theerölen	Farblos	Farblos
Specif. Gew. bei 15,5°		1,011	1,012	1,035	1,075	1,115	1,120	1,022	1,010
Unzen nach Destillationsprobe . . .		6,1	6,0	16,2	36,1	53,0	58,0	16,5	8,3
" " Saturationsprobe . . .		2,7	2,8	15,9	35,7	52,5	57,4	16,1	8,1
Schwefelammonium . . .	g per l	5,20	6,29	34,71	71,43		120,60	22,74	17,43
$= NH_3$	"	2,60	3,14	17,36	35,71	112,93	60,30	11,37	8,71
Kohlensaures Ammoniak .	"	8,05	7,29	48,34	116,00		173,23	64,46	24,14
$= NH_3$	"	2,75	1,16	17,14	41,14		61,43	22,86	8,57
Thioschwefels. Ammoniak .	"	1,74	1,17	Spur	1,79	5,03	10,93	3,29	1,93
$= NH_3$	"	0,40	0,27	"	0,59	1,16	2,53	0,73	0,44
Schwefels. Ammoniak . .	"	0,11	0,49	—	—	—	—	—	—
$= NH_3$	"	0,03	0,13	—	—	—	—	—	—
Rhodanammonium	"	1,60	1,86	0,13	Spur	—	—	1,60	0,39
$= NH_3$	"	0,36	0,41	0,03	"	—	—	0,36	0,09
Salmiak	"	22,17	20,79	1,70	2,21	2,87	1,53	1,26	0,54
$= NH_3$	"	7,04	6,60	0,54	0,71	0,91	0,48	0,40	0,17
Ferrocyammonium	"	—	Spur	0,31	0,59	1,79	5,36	—	—
$= NH_3$	"	—	—	0,07	0,14	0,43	1,29	—	—
Gesammt-Ammoniak . . .	g per l	13,29	13,14	35,13	78,29	115,43	126,00	35,71	18,00
Proc.-Gehalt desselben an fixem NH_3		59	56	1,8	1,85	2,2	3,4	4,2	4,0
Ammoniak ausgedrückt als Kilogr. Sulfat pro Cubikmeter Gaswasser		50	50	133	298	440	479	132	68
Werth für Sulfatfabrikation . . .		Sehr gering	Sehr gering	Sehr gut	Sehr gut	Ausgezeichnet	Ausgezeichnet	Sehr gut	Nicht ganz genügend stark

II. Tabelle über die Eigenschaften und Zusammensetzung von Gaswasser aus verschiedenen Kohlensorten und von verschiedenen Betriebsstellen.

	Condensirtes Gaswasser, durch den Wäscher gegangen	Dito, zu anderer Zeit	Dito, höherer Temperatur und Luft ausgesetzt	Aus der Hydraulik	Theils aus dem Kühler, theils aus Hydraulik	Aus dem „Standard“-Wäscher, von den Reinigern
Farbe	Gelb	Gelb	Hellorange	Trübgelb	Gelb	Farblos
Specif. Gew.	1,022	1,020	1,017	1,010	1,015	1,022
Unzenprobe durch Destillation	10,00	8,25	6,90	5,60	6,60	10,00
„ „ Saturation	8,30	7,10	4,25	3,40	4,90	10,00
Schwefelammonium g im l	13,70	17,37	9,00	8,23	3,14	16,86
NH_3 „	6,85	8,68	4,50	4,11	1,57	8,43
Kohlensaures Ammoniak „	29,00	16,51	11,43	—	24,17	36,29
NH_3 „	10,29	5,87	40,50	2,76	8,57	12,87
Thioschwefelsaures Ammoniak „	2,79	2,60	3,37	—	2,49	Spur
NH_3 „	0,64	0,60	0,75	0,50	0,59	—
Schwefelsaures Ammoniak „	—	Spur	0,56	—	0,13	—
NH_3 „	—	—	0,15	0,09	0,36	—
Rhodanammonium „	4,83	3,47	6,74	—	1,29	—
NH_3 „	1,71	0,77	1,50	0,51	0,29	—
Salmiak „	8,10	5,76	12,73	—	9,90	0,46
NH_3 „	2,59	1,83	40,50	4,30	3,14	1,44
Ferrocyanammonium „	Spur	—	—	—	0,44	—
NH_3 „	—	—	—	—	0,11	—
Gesammt-Ammoniak g im l	21,43	17,86	15,00	12,29	14,29	21,43
Procentgehalt an fixem NH_3	20	18,3	43	44	29	0,7
Ammoniak als Sulfat in Kilogr. per Cubikm. Gaswasser	81	67	56	46	54	82
Werth des Gaswassers zur Sulfatfabrikation	Nicht gut	Gering	Sehr gering	Verarbeitung lohnt nicht		Sehr gut

Nach Wanklyn[1]) kann unverdünntes Gaswasser aus den ersten Theilen der Condensation freies Ammoniak enthalten, weil dieses schneller als die anderen Bestandtheile absorbirt wird; aber beim Durchgange durch die Wascher wird genügend Kohlensäure aufgenommen, um alles freie Ammoniak in kohlensaures Salz zu verwandeln. Wenn dasselbe Gaswasser immer von Neuem zum Waschen gebraucht wird, so wird auch viel von dem Schwefelammonium in kohlensaures Salz verwandelt, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff.

Nach Auskunft einer der größten deutschen Ammoniakfabriken rechnet man dort, daß Gaswasser von englischen Kohlen 15 bis 20 Proc. des Gesammt-Ammoniaks als „fixes" enthält, während bei Gaswasser aus sächsischer Kohle das fixe Ammoniak zwei- oder dreimal so viel als das flüchtige ausmachen kann.

L. T. Wright[2]) giebt Analysen von unter verschiedenen Umständen gebildetem Gaswasser.

Folgende Tabelle von Gerlach zeigt die Zusammensetzung einiger Gaswässer, ist jedoch nur mit Vorsicht und nur zur Vergleichung der Daten unter einander zu brauchen, da z. B. auf das häufig in großen Mengen auftretende Rhodanammonium keine Rücksicht genommen ist.

Gehalt von 1 Liter Gaswasser in Gramm.

	Chemnitz	Andere sächsische Stadt	Bonn	Trier	Zürich
	Zwickauer Kohle	Zwickauer Kohle	Ruhrkohle	Saarkohle	Saarkohle
Ammoniak im Ganzen . . .	12,09	9,40	18,12	15,23	3,47
Unterschwefligs. Ammonium .	1,036	1,628	5,032	2,072	0,296
Schwefelammonium	0,340	0,646	6,222	3,468	1,428
Doppelt kohlens. Ammonium	1,050	1,470	2,450	33,763 (beide Zeilen)	5,856 (beide Zeilen)
Einfach kohlens. Ammonium	4,560	7,680	33,120		
Schwefelsaures Ammonium .	0,462	0,858	1,320	4,922 (beide Zeilen)	1,926 (beide Zeilen)
Chlorammonium	30,495	17,120	3,745		
Ammoniaksalze im Ganzen .	37,943	29,402	51,889	43,225	9,506

Hieraus geht die ungemein große Verschiedenheit der Gaswässer, nicht nur im Gesammtgehalt an Ammoniak, sondern auch in der Vertheilung desselben auf die einzelnen Salze, deutlich hervor.

[1]) Gas Engineers' Chemical Manual. [2]) Aus dem Journal of Gas-Lighting im Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 655.

Folgende Tabelle Gerlach's faßt die Resultate seiner eigenen und a
Analysen des Gesammtgehaltes verschiedener Gaswässer an Ammoniak zusa

Vergaste Kohle	g NH_3 in 100 ccm	Grade Baumé	Nam der Städ
Deutsche Kohlen			
Zwickauer Kohle	1,209	1,6	Chemni
" " und böhmische Braunkohle	0,908	1,66	Leipzig
Zwickauer Kohle und Burgker Kohle . . .	0,944	1,5	Dresden
Burgker Steinkohle	1,862	2,8	Freiberg
Ruhrkohle	1,812	2,1	Bonn
"	1,292	1,75	Eupen
"	1,826	2,25	Köln
"	1,278	1,5	Dortmu
Saarkohle	1,574	—	Augsbu
"	1,523	2,5	Trier
"	1,870	3,2	Zürich
"	1,435	3	Münche
Schlesische Steinkohle	2,339	3	Berlin
" "	1,290	—	Pest
" " u. böhmische Braunkohle	1,030	2	Prag
Englische Kohlen			
Cannel-Kohle; Boghead	2,881	3,75	Hambur
Englische Kohle	3,514	4	Stettin
" "	2,659	3	Petersb
" "	2,244	3,3	Triest
" "	2,142	3,5	Stralsu
Leverson Wallsend; Old Pelton Main . .	2,366	4	Altona
Englische Kohle	2,407	4	Kopenha
New Pelton; Ravensworth	1,785	2,75	Riga
Old Pelton Main	1,727	3	Königsb
Englische Kohle	2,966	3	Stettin
Old Pelton Main; Leverson Wallsend . .	1,345	3	Danzig

Werthbestimmung des Ammoniakwassers.

In den Gasfabriken und Theerdestillationen geschieht die Werthbestimmung des Gaswassers häufig der Bequemlichkeit wegen nur mit Hülfe des Aräometers, in Deutschland gewöhnlich des Baumé'schen, in England des Twabbell'schen. Diese Art der Werthbestimmung ist freilich etwas trügerisch, denn nicht nur erhöhen die Ammoniaksalze das specifische Gewicht des Wassers in ungleichem Grade, sondern das freie Ammoniak (das allerdings recht selten vorkommen wird) erniedrigt sogar dasselbe. Folgende Tabelle von Seibel[1]) erweist klar, wie wenig zuverlässig das Aräometer in dieser Beziehung ist; sie giebt nämlich den Ammoniakgehalt verschiedener Gaswässer, welche sich am Aräometer (bei 15° C.) als gleichwerthig erweisen:

Grade Baumé	2°	2,5°	3°	3,5°	4°	4,5°	5°	6°
Specif. Gew.	1,0138	1,0163	0,0208	1,0249	1,0280	1,0316	1,0352	1,0426
Procent NH_3	1,16	1,30						
	1,42	1,43						
	1,50	1,63	1,63					
	1,77	1,77	1,76					
		1,98	1,90	1,87				
		2,18	2,10	2,00				
		2,65	2,38	2,24				
			2,45	2,40	2,55			
				2,72	2,72	2,79		
					2,90	2,85		
					3,40	3,06		
						3,40		
						3,53	3,67	3,74

Aehnliche Beobachtungen sind von T. H. Davis[2]) gemacht worden und die Tabellen von Cox, S. 493 f., bestätigen dies vollkommen.

Entschieden vorzuziehen ist es daher, den Gehalt der Gaswässer durch eine chemische Probe zu bestimmen. Häufig begnügt man sich damit, dasjenige Ammoniak zu bestimmen, welches an leicht flüchtige Säuren gebunden ist, also auch beim Destilliren ohne Kalk fortgeht, und schon durch Titriren mit Schwefelsäure in

---

[1]) Hofmann's Bericht über die Wiener Ausstellung I, 194. [2]) Chem. News 38, 193.

der Kälte angezeigt wird. Man hat namentlich früher das an stärkere Säuren gebundene Ammoniak, also wesentlich schwefelsaures Ammoniak, Salmiak und Rhodanammonium, um so eher außer Betracht gelassen, als sein Betrag in vielen Gaswässern sehr gering ist.

Man operirt in Deutschland meist mit der gewöhnlichen Normalsäure, welche 0,049 g SO_4H_2 im Cubikcentimeter enthält und somit 0,017 g NH_3 anzeigt. Es ist zu empfehlen, ein bestimmtes Volum Gaswasser (etwa 20 ccm) erst mit Normalsäure zu übersättigen, wozu in den meisten Fällen 40 ccm Säure ausreichen wird, zu kochen, bis alle Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ausgetrieben sind, dann erst Lackmustinctur hinzuzusetzen und mit Normalnatronlauge oder Halbnormal-Ammoniak (welches sich besser als Normal-Ammoniak hält) zurückzutitriren.

Bei der directen Titrirung mit Säure ist Lackmustinctur nicht gut zu verwenden, weil sie durch Schwefelwasserstoff entfärbt wird; man muß dann Lackmuspapier gebrauchen, was nach einiger Uebung ebenfalls schnell genug von statten geht. Als äußerst bequem und scharf kann ich als Indicator eine wässerige Lösung von Methylorange (u. A. von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz zu beziehen) empfehlen, aber nur für wenig gefärbte Flüssigkeit; diese wird weder durch CO_2 noch durch H_2S afficirt, und gestattet es, in der Kälte mit größter Schnelligkeit und Sicherheit zu arbeiten.

In England wird gewöhnlich (z. B. auch in Cox's Tabellen, S. 493 f.) der Gehalt von Gaswasser in Unzen angegeben. Dies bedeutet die Zahl Unzen Schwefelsäurehydrat, welche zur Sättigung einer Gallone Gaswasser erforderlich ist, und die Probe wird wie folgt angestellt. Man macht eine Normalsäure aus $16^1/_2$ Unzen concentrirter Schwefelsäure des Handels (66° Bé.), die man gleich 16 Unzen wirklichen Monohydrats, H_2SO_4, annimmt, verdünnt mit Wasser auf eine Gallone. Das specifische Gewicht der verdünnten Säure soll = 1,068 sein, wie gewöhnlich angegeben wird. Dies ist jedoch nutzlos ohne Temperaturangabe. Bei 15° wird eine obigen Anforderungen entsprechende Säure, die also 10 Gewichtsprocent H_2SO_4 enthalten soll, das specif. Gew. 1,064 haben; aber selbstredend soll man sich überhaupt nicht auf das specifische Gewicht verlassen, sondern die Probesäure in gewöhnlicher Art mit reiner Soda einstellen[1]).

Die Probe selbst wird in der Art gemacht, daß man 16 Flüssigkeitsunzen des zu untersuchenden Gaswassers abmißt und die Probesäure aus einer nach demselben Maße graduirten Bürette einlaufen läßt, bis Lackmuspapier den Neutralitätspunkt anzeigt. Die Zahl der verbrauchten Unzen von Säure zeigt die Zahl Unzen von Schwefelsäurehydrat an, welche jede Gallone (= 160 Unzen) des Gaswassers verbrauchen wird. Man nimmt gewöhnlich an, daß jeder Grad des Twaddell'schen Aräometers (= 0,005 über 1 hinaus) sehr nahezu zwei Unzen Schwefelsäure entspricht, z. B. Gaswasser von 4° Tw. (= 1,020) soll 8 Unzen Schwefelsäure sättigen. Dies ist jedoch ganz unrichtig, wie man aus der Tabelle von Cox sieht. Nichts ist daher verwerflicher als der öfters in

---

[1]) Vgl. hierüber jedes analytische Handbuch; auch mein „Taschenbuch der Sodafabrikation", S. 175.

England vorkommende Brauch, die Twaddell-Grade einfach zu verdoppeln und dies „Unzen per Gallone“ zu nennen. Meist ist dies zum Vortheil des Käufers, da fast immer jene Zahl weit unterhalb des wirklichen Werthes des Gaswassers stehen wird.

Die eben beschriebene Probe nennt man die „Saturationsprobe“; sie zeigt nur das flüchtige Ammoniak an, und zwar ist bei richtig gestellter Probesäure jede davon gebrauchte Unze = 0,3469 Unzen NH_3 per Gallone, oder = 0,217 Gewichtstheile NH_3 pro 100 Volumtheile des Gaswassers (= 2,17 g NH_3 pro Liter).

Wenn man sämmtliches vorhandene, auch das an starke Säuren gebundene, Ammoniak bestimmen will, so destillirt man das Gaswasser mit einem Alkali, oder Kalk, Baryt oder Magnesia, und fängt die Dämpfe entweder in Wasser, oder besser gleich in titrirter Schwefelsäure auf, worauf man die ungesättigt gebliebene Säure mit einem Normalalkali zurücktitrirt (vergleiche am Schluß dieses Capitels). Von Manchen wird Kalk, Baryt oder Magnesia vorgezogen, in der Annahme, daß dieselben nicht, wie die Alkalien, eine Spaltung von Amiden hervorrufen und dadurch den Ammoniakgehalt zu hoch erscheinen lassen. Ich habe gezeigt [1]), daß Kalk, Magnesia und Natron im Ueberschuß alle gleich vollständig das Ammoniak aus Salmiak (mithin jedenfalls das „fixe“ Ammoniak überhaupt) freimachen; aber die Destillation sollte nicht unter drei Stunden dauern, sonst wird das Ammoniak nicht vollständig ausgetrieben. Es ist daher bei der Analyse von Ammoniaksalzen gleichgiltig, welche von den drei Basen angewendet wird, und ist daher Natronlauge aus Rücksichten der Einfachheit und Leichtigkeit am empfehlenswerthesten. Die zusammengesetzten Ammoniake und anderen organischen Basen verhalten sich ganz wie Ammoniak; sie werden durch Kalk und Magnesia ebenso gut wie durch Soda frei gemacht, und ist es daher kein Vortheil, die ersteren anzuwenden. Wenn man Kalk oder Natron drei Stunden lang mit überschüssigem Salmiak destillirt, so machen sie ihr volles Aequivalent Soda frei, aber Magnesia giebt bei 3 bis 5 Stunden langer Destillation nur 85 Proc. der theoretischen Menge von Ammoniak; vielleicht in Folge der Bildung eines schwer zersetzbaren Oxychlorids. Daher muß man Magnesia stets im Ueberschuß anwenden. Im Großen behandelt übrigens der Fabrikant sein Gaswasser nie mit Magnesia, sondern stets mit Kalk, und daher zeigt auch bei der Analyse der Kalk die zu erwartende Ausbeute sicherer an.

Berthelot und André [2]) zeigen, daß gewisse Ammoniaksalze, speciell phosphorsaure Ammoniakmagnesia, durch Magnesia selbst bei mehrstündigem Kochen gar nicht, durch Kalk nur theilweise, durch Natron dagegen vollständig zersetzt werden, außer im Falle, wenn das Salz vorher schon der Wirkung der Magnesia ausgesetzt gewesen ist, wo dann die Wirkung der Soda unvollständig ist, augenscheinlich weil sich dann sehr schwer zersetzbare Doppelsalze, z. B. von $MgCl_2$ und NH_4Cl, bilden.

---

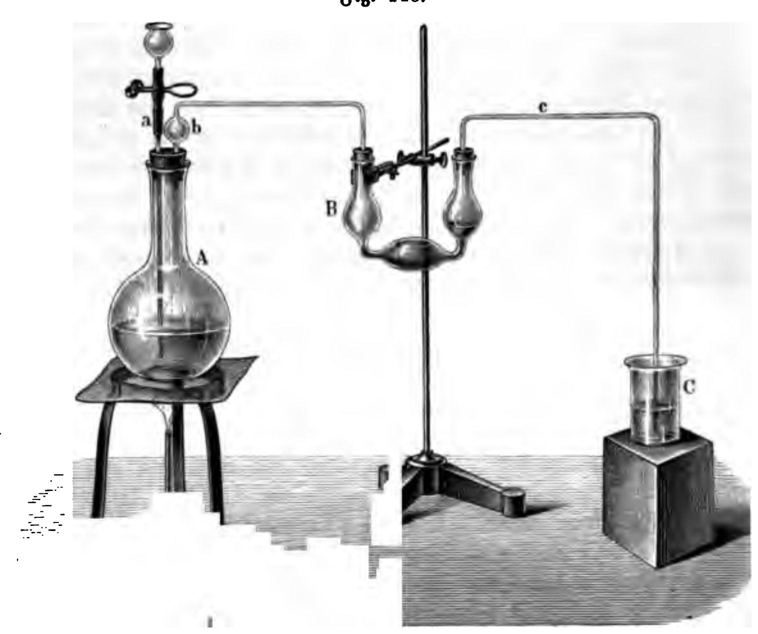
[1]) Dingl. Journ. 251, 36.

[2]) Bull. Soc. Chim. 47, 835.

Zur Ausführung der Arbeit kann man sich zweckmäßig des Appa
Fig. 146 bedienen. *A* bedeutet einen Kochkolben, auf dessen Halse eine
Quetschhahn abgeschlossene Trichterröhre *a* zum Einlaufen der Natronlauge
Zusammenstellen des Apparates sitzt; ferner noch das mit kugeliger Erw
rung versehene und unten schief abgeschnittene Gasrohr *b*, welches in die
lage *B* mündet. Letztere ist noch mit dem Sicherheitsrohr *c* verbunden, w
in das Bechergläschen *C* taucht, um ein Verspritzen von Normalsäur
verhüten.

Zuweilen läßt man das Trichterrohr *a* und selbst das U-Rohr *B* fort
begnügt sich mit einem offenen Kolben als Vorlage. Der Kolben *A* hält
etwa 400 ccm; er wird mit 25 ccm Gaswasser beschickt, wozu man 50

Fig. 146.



150 ccm Wasser und etwa 50 ccm Kalkmilch setzt; der Kork wird geschwind
gesetzt und die Verbindung mit der, schon mit sehr verdünnter Normalsäure
füllten, Vorlage hergestellt. Die Flüssigkeit in *A* wird allmälig bis zum Ko
erwärmt, und dies erst mit einer kleinen Flamme fortgesetzt, darauf aber
größere Hitze gegeben; die Vorlage braucht man nicht abzukühlen. Man desti
zuweilen nur eine Stunde, aber es ist besser, drei Stunden zu arbeiten.

Jedenfalls muß man sich am Schlusse der Operation von der völligen A
treibung des Ammoniaks überzeugen, indem man zuletzt ein befeuchtetes S
Curcumapapier oder anderes Reagenspapier in dem Destillationskolben über
Flüssigkeit aufhängt. Wenn dieses die geringste Spur von alkalischer Reac
giebt, muß man einen neuen Versuch machen.

S. Dyson[1]) schlägt folgendes Verfahren zu einer vollständigen Analyse von Gaswasser vor, wobei er jedoch auf organische Basen und andere schwer bestimmbare Körper keine Rücksicht nimmt.

a) Bestimmung des Gesammt-Ammoniaks. Man kocht 25 ccm des Gaswassers mit Magnesia, fängt das Ammoniak in 50 ccm Normalschwefelsäure auf, und titrirt mit Normalnatron zurück. Man erhalte z. B. 2,045 Proc. NH_3. (Dyson zieht Magnesia dem Kalk vor, weil bei einem Controlversuch, wo er mit Kalk beinahe bis zur Trockniß destillirte, statt Obigem: 2,152 Proc. NH_3 erhalten wurden, was er, jedenfalls mit Recht, der Wirkung des Kalkes auf stickstoffhaltige organische Körper zuschreibt. Diese Wirkung des Kalkes läßt sich vermeiden durch Anwendung einer dünneren Kalkmilch, mit der man nicht bis zur Trockniß abdampft. Bei Anwendung von Magnesia darf man nicht vergessen, daß ihre Wirkung weniger energisch und langsamer als die von Kalk ist; vergl. S. 499.)

b) Bestimmung des Gesammtschwefels. Man läßt 25 ccm des Gaswassers tropfenweise aus einer Bürette in Wasser fallen, das mit Salzsäure angesäuert ist und einen Ueberschuß von Brom enthält. Diesen Ueberschuß dampft man ab, filtrirt die Lösung von dem Niederschlage, welcher wesentlich aus Tribromphenol zu bestehen scheint, und schlägt den Schwefel als Bariumsulfat nieder. Man erhalte z. B. 0,3915 Proc. S.

c) Bestimmung des Sulfids. Zu 25 ccm des Gaswassers setzt man Zinksulfat und Salmiak; der Niederschlag wird abfiltrirt und gut ausgewaschen. Man durchlöchert das Filter und spült den Niederschlag in kleinen Portionen allmälig in mit Salzsäure und überschüssigem Brom versetztes Wasser. Wenn der ganze Niederschlag hineingespült ist, erhitzt man die Lösung zur Vertreibung des Broms, filtrirt und fällt mit Chlorbarium. Man erhalte z. B. 0,190 Proc. S $= 0{,}303\ NH_4 . HS$.

d) Bestimmung der Kohlensäure. Man setzt zu 25 ccm des Gaswassers eine ammoniakalische Lösung von Chlorcalcium, filtrirt den Niederschlag von Calciumcarbonat ab, löst ihn in 50 ccm Normalsalzsäure auf und titrirt mit Normalnatron zurück. Man erhalte z. B. 1,795 Proc. $CO_2 = 3{,}916\ (NH_4)_2CO_3$.

e) Bestimmung des Chlors. Man verdampft 50 ccm auf dem Wasserbade zur Trockniß[2]), setzt Wasser zu und filtrirt die theerigen Substanzen ab. Zu dem Filtrat setzt man ein Gemisch von gleichen Theilen Lösung von Kupfervitriol und Eisenvitriol, um das Rhodan zu fällen, und filtrirt von Neuem. Nun setzt man zu dem Filtrat Salpetersäure und Silbernitrat und kocht die Lösung, läßt den Niederschlag absetzen und gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter. Ehe man das Chlorsilber aufs Filter bringt, erwärmt man es mehrere Male mit Salpetersäure, um das von der Zersetzung des thioschwefelsauren Silbers herrührende Schwefelsilber aufzulösen[3]), filtrirt dann das Chlorsilber ab und wägt. Wir erhalten z. B. 0,944 Cl $= 1{,}423\ NH_4Cl$.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 229. [2]) Hierbei könnte etwas Salmiak fortgehen! [3]) Hierbei kann leicht auch etwas Chlorsilber in Lösung gehen!

f) Bestimmung des Rhodans. Diese ist nicht ganz leicht; am besten verfährt man wie folgt. Man verdampft 50 ccm des Gaswassers zur Trockniß und erhitzt den Rückstand 3 oder 4 Stunden auf 100°, um später einen weniger feinpulverigen Rhodanniederschlag zu erhalten. Dann digerirt man den Rückstand mit starkem Weingeist, spült ihn auf ein Filter und wäscht ihn mit Weingeist aus. Das alkoholische Filtrat verdampft man zur Trockniß, setzt Wasser zu und filtrirt die unlösliche organische Substanz ab. So erhält man eine Lösung von Rhodanammonium, die fast ganz frei von anderen Ammoniaksalzen (besonders dem thioschwefelsauren) und von organischer Substanz ist. Diese Lösung versetzt man nun mit Kupfersulfat und schwefliger Säure (welche als Reductionsmittel dem Eisenvitriol vorzuziehen ist), erwärmt gelinde, nicht bis zum Kochen, läßt das Kupferrhodanür, CuCNS, absetzen und filtrirt ab. Darauf spült man es in einen Kolben, löst es in Salpetersäure auf, kocht die Lösung längere Zeit und schlägt das Kupfer durch Natronlauge als Oxyd nieder. Das Gewicht des CuO, multiplicirt mit 0,96, giebt den Betrag von NH_4CNS an, von dem wir z. B. 0,180 erhalten. (Die volumetrische Methode von Sibble und Barnes, Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 122, zeigte sich unbrauchbar für Gaswasser.)

g) Bestimmung der Schwefelsäure. Man verdampft 250 ccm zur Trockniß, setzt Wasser zu, filtrirt die organische Substanz ab, kocht die Lösung mit Salzsäure, setzt ein wenig Zinkoxyd zu, filtrirt und schlägt das Sulfat durch Chlorbarium nieder. Man findet z. B. 0,019 Proc. $(NH_4)_2SO_4$.

h) Bestimmung der Thioschwefelsäure (unterschwefligen Säure). Dies kann nicht auf directem Wege geschehen; man muß es indirect thun, indem man von dem Gesammtschwefel den als Schwefelsäure, Rhodan und Sulfid gefundenen abzieht. Bei unserem Beispiele hatten wir:

Gesammtschwefel		0,3915
Schwefel als Sulfid	0,1900	
„ „ Rhodansalz	0,0757	
„ „ Sulfat	0,0046	0,2703
Bleibt Schwefel als Thiosulfat . . .		0,1212

$= 0,280$ Proc. $(NH_4)_2S_2O_3$.

i) Ferrocyanammonium. Man dampft 250 ccm zur Trockniß, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt die Lösung und setzt Eisenchlorid zu dem Filtrat, filtrirt das Berlinerblau ab, wäscht und zersetzt es durch Natronlauge. Das erhaltene Eisenhydroxyd wird abfiltrirt und gewaschen, von verdünnter Schwefelsäure gelöst, reducirt und mit $^1/_{100}$ Normalchamäleon titrirt. Das Eisen $\times$ 5,07 giebt den Betrag von $(NH_4)_4FeCy_6$; in unserem Beispiele 0,0415 Proc.

Wir hatten also in einem Liter des analysirten Gaswassers in Gramm gefunden:

Gesammtammoniak . . .	20,45
Gesammtschwefel . . .	3,92

Ammoniumsulfid $NH_4.HS$	3,03	=	1,01 NH_3
„ monocarbonat $(NH_4)_2CO_3$	39,16	=	13,87 „
„ chlorid NH_4Cl	14,23	=	4,52 „
„ rhodanür NH_4CNS	1,80	=	0,40 „
„ sulfat $(NH_4)_2SO_4$	0,19	=	0,05 „
„ thiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$	2,80	=	0,64 „
„ ferrocyanür $(NH_4)_2FeCy_6$	0,41	=	0,10 „
			20,59 NH_3

Das Ammoniak in gebrauchter Gasreinigungsmasse wird nach J. C. Bell[1]) oft von verschiedenen Chemikern ganz abweichend angegeben, je nach den angewendeten Analysenmethoden. Er selbst empfiehlt folgende, als analog der Art, in welcher die Masse im Großen verarbeitet wird. Bei an NH_3 armer Masse erhitzt man 10 g im Wasserbade bis zur Trockniß, um die Feuchtigkeit zu bestimmen und das im Großen nicht leicht gewinnbare flüchtige Ammoniak auszutreiben. Dann wäscht man alles Ammoniaksalz mit kochendem Wasser aus und läßt sämmtliche Waschwässer sich in einem Kolben sammeln, setzt Kalkmilch zu, kocht und fängt das NH_3 in Schwefelsäure auf. In manchen Fällen ist so viel Rhodanammonium vorhanden, daß das Salz untauglich für Düngzwecke wird; Bell glaubt, daß das Rhodanür nicht durch Kalk, wohl aber durch Natron zersetzt wird, was freilich ganz irrig ist, da auch der Kalk das NH_3 aus NH_4CNS austreibt. Wenn man nicht die Lösung, sondern die Masse selbst mit Kalk oder Natron kochen würde, so würde viel stickstoffhaltige Substanz zersetzt werden und Ammoniak abgeben, was das Resultat fälschen würde.

Eigenschaften des Ammoniaks und seiner technisch wichtigen Salze.

Ammoniak, NH_3.

Entsteht durch Vereinigung von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff zu 2 Vol. Ammoniak, und enthält in 100 Gewichtstheilen: 82,9 Thle. Stickstoff und 17,61 Thle. Wasserstoff.

Es ist ein farbloses Gas, von stechendem Geruch und scharf alkalischem Geschmack. Der Geruch des reinen Ammoniaks ist viel weniger unangenehm, als der des gewöhnlichen, welcher durch einen, selbst nur spurenweisen, Gehalt an organischen Basen, namentlich pyridinähnlichen Körpern, stark modificirt wird. Specifisches Gewicht des Gases = 0,5967 (Luft = 1); 1 Liter wiegt bei 0° und 0,76 m Druck 0,7635 g.

Dampfspannung[2])	bei	— 33,7°	(Siedepunkt)	= 1 At.
„	„	— 5°	„	= 4 „
„	„	0°	„	= 4,8 „
„	„	+ 10°	„	= 6,5 „
„	„	+ 20°	„	= 8,8 „

---

1) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 110. 2) Bunsen, Pogg. Ann. 46, 95.

Durch Druck und Kälte läßt es sich zu einer sehr dünnen, farblosen und stark lichtbrechenden Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,6362 bei 0° verdichten, welche bei — 33,7° siedet und bei — 75° zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt.

Das Ammoniak ist nur schwierig brennbar; direct läßt es sich nicht entzünden, sondern nur im Gemisch mit Sauerstoff. Es wird durch Elektricität in seine Elemente zerlegt; nach Buff und Hofmann[1]) wirkt der Funken einer Elektrisirmaschine nur sehr langsam und unvollständig; besser ein galvanisch glühender Draht (um so besser, je heißer); am besten der Funkenstrom eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates.

Ammoniak wird auch durch Hitze in seine Elemente gespalten, aber nur langsam, namentlich wenn es mit anderen Gasen gemischt ist. Die Bedingungen dieser Zersetzung sind von verschiedenen Chemikern studirt worden, namentlich von Deville, und zuletzt von Ramsay und Young[2]), deren Resultate hier genauer angeführt werden, da die Unbeständigkeit des Ammoniaks bei hohen Temperaturen ein wichtiges Moment für seine Gewinnung als Nebenproduct aus Koksöfen, Hohöfen &c. ist.

Unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur, des Materials der Gefäße u. s. w. fand sich folgender Betrag von Zersetzung:

1. In einer mit Porzellanscherben gefüllten Porzellanröhre:

bei 500°	1,575	Proc. zersetzt
„ 520°	2,53	„ „
„ 600°	18,28	„ „
„ 620°	25,58	„ „
„ 680°	35,01	„ „
„ 690°	47,71	„ „
„ 810 — 830°	69,5	„ „

2. In einer mit Porzellanscherben gefüllten Eisenröhre:

bei 507 — 527°	4,15	Proc. zersetzt
„ 600° (sehr schneller Strom)	21,36	„ „
„ 600° (viel langs. Strom)	34,44	„ „
„ 628°	65,43	„ „
„ 676 — 695°	66,57	„ „
„ 730°	93,38	„ „
„ 780°	100	„ „

3. In einer gläsernen Verbrennungsröhre, in der Eisenröhre liegend:

bei 780° . . . . 0,24 Proc. zersetzt.

4. Ditto, aber das Verbrennungsrohr mit Glasscherben gefüllt:

bei 780° . . . . 1,72 Proc. zersetzt.

5. In einem mit geglühter Asbestpappe in Streifchen gefülltem Glasrohr:

bei 520°	2,90	Proc. zersetzt
„ 780°	100	„ „

---

[1]) Lieb. Ann. 113, 132. [2]) Journ. Soc. Chem. 1884, 45, 88.

6. In einer einfachen Eisenröhre, ohne Eisenoxyd:
bei 780° . . . . 100 Proc. zersetzt.

7. In einer theilweise oxydirten Eisenröhre, also unter Wasserbildung:
bei 780° . . . . 95 Proc. zersetzt.

8. In einer mehrere Eisendrahtstücke enthaltenden Glasröhre:
bei 760° . . . . 75 Proc. zersetzt.

9. In einer mehrere Kupferdrahtstücke enthaltenden Glasröhre:
bei 760° . . . . 2,0 Proc. zersetzt.

10. In einer mit aus Oxyd reducirtem Kupfer, also mit großer Oberflächenentwickelung gefüllten Glasröhre:
bei 780° . . . . 50,2 Proc. zersetzt.

Hieraus kann man folgern: 1. Unter den günstigsten Umständen, in Eisen- oder Porzellanröhren oder Asbest enthaltenden Glasröhren, fängt das Ammoniak ein wenig unter 500° an zu zerfallen. 2. In Berührung mit Glasflächen ist der Beginn der Zersetzungstemperatur viel höher. 3. Der Einfluß der Zeitdauer der Einwirkung ist sehr groß. 4. Die Beschaffenheit der Oberfläche des einschließenden Gefäßes übt einen enormen Einfluß auf den Betrag der Zersetzung aus. 5. Der Betrag der Zersetzung vergrößert sich mit Vergrößerung der Oberfläche. — Die Zersetzung war nie absolut vollständig, gerade wie es Deville für die Zersetzung des Ammoniaks durch den elektrischen Funken gefunden hatte; wahrscheinlich weil eine geringe Wiedervereinigung von N und H stattfindet. Doch konnte man durch Erhitzen einer Mischung von trockenem Stickstoff und Wasserstoff eine solche Vereinigung nicht hervorbringen; bei feuchten Gasen bildete sich eine Spur Ammoniak, vermuthlich in Folge der Bildung von nascirendem Wasserstoff aus Wasser und glühendem Eisen.

Mit glühender Kohle giebt das Ammoniak Cyanammonium und Wasserstoffgas: $2NH_3 + C = NH_4CN + 2H$. (Diese Bedingung ist in den Gasretorten vorhanden.) Lösungen von unterbromigsauren Alkalien entwickeln aus Ammoniak und seinen Salzen allen Stickstoff (hierauf beruht der von Knop zur Ammoniakbestimmung construirte Apparat, das Azotometer). Mit wasserfreier Kohlensäure giebt trockenes Ammoniak carbaminsaures Ammoniak:

$$2NH_3 + CO_2 = CO{<}^{NH_2}_{ONH_4}.$$

Bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht daneben auch Ammoniumcarbonat.

Chlorsilber, Chlorcalcium und einige andere Chlormetalle absorbiren das Ammoniak unter Bildung von Verbindungen, welche erst durch Erwärmung wieder getrennt werden. Ackerboden, besonders thonreicher, aber nicht reiner Kaolin, entzieht das Ammoniak und dessen Salze ihren wässerigen Lösungen sehr vollständig.

Das Ammoniak wird äußerst begierig von Wasser und Alkohol absorbirt. 1 g Wasser von 0° absorbirt nach Roscoe und Dittmar[1]) bei 0,76 m Druck

[1]) Ann. Chem. Pharm. 112, 349.

1146 ccm NH_3 — Gas = 0,899 g NH_3; bei 10° nur 0,679 g, bei 20° 0,526 g; bei 30° 0,403 g, bei 100° 0,074 g. (Genaue Tabellen über den Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Löslichkeit des Ammoniaks in Wasser bei Roscoe und Dittmar a. a. O., und bei Sims, Ann. Chem. Pharm. 118, 345.)

Früher nahm man an, daß die Ammoniaklösungen ein dem Kali- und Natronhydrat analoges Ammoniumhydrat, $NH_4.OH$, enthielten, aber obwohl das chemische Verhalten der Ammoniakflüssigkeit diese Annahme durchaus begünstigt, so wird doch die Existenz eines Ammoniumhydrats durch die thermochemischen und physikalischen Untersuchungen von J. Thomsen und D. Tommasi[1]) widerlegt.

Von den Tabellen über das specifische Gewicht wässeriger Lösungen sei zunächst die von Carius gegeben, welche sich auf eine Temperatur von 14° bezieht.

Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht
36,0	0,8844	31,6	0,8938	27,2	0,9047	22,8	0,9163
35,8	0,8848	31,4	0,8943	27,0	0,9052	22,6	0,9174
35,6	0,8852	31,2	0,8948	26,8	0,9057	22,4	0,9180
35,4	0,8856	31,0	0,8953	26,6	0,9063	22,2	0,9185
35,2	0,8860	30,8	0,8957	26,4	0,9068	22,0	0,9191
35,0	0,8864	30,6	0,8962	26,2	0,9073	21,8	0,9197
34,8	0,8868	30,4	0,8967	26,0	0,9078	21,6	0,9203
34,6	0,8872	30,2	0,8971	25,8	0,9083	21,4	0,9209
34,4	0,8877	30,0	0,8976	25,6	0,9089	21,2	0,9215
34,2	0,8881	29,8	0,8981	25,4	0,9094	21,0	0,9221
34,0	0,8885	29,6	0,8986	25,2	0,9100	20,8	0,9227
33,8	0,8889	29,4	0,8991	25,0	0,9106	20,6	0,9233
33,6	0,8894	29,2	0,8996	24,8	0,9111	20,4	0,9239
33,4	0,8898	29,0	0,9001	24,6	0,9116	20,2	0,9245
33,2	0,8903	28,8	0,9006	24,4	0,9122	20,0	0,9251
33,0	0,8907	28,6	0,9011	24,2	0,9127	19,8	0,9257
32,8	0,8911	28,4	0,9016	24,0	0,9133	19,6	0,9264
32,6	0,8916	28,2	0,9021	23,8	0,9139	19,4	0,9271
32,4	0,8920	28,0	0,9026	23,6	0,9145	19,2	0,9277
32,2	0,8925	27,8	0,9031	23,4	0,9150	19,0	0,9283
32,0	0,8929	27,6	0,9036	23,2	0,9156	18,8	0,9289
31,8	0,8934	27,4	0,9041	23,0	0,9162	18,6	0,9296

[1]) Chem. Centralbl. 15, 418.

Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht	Procent NH_3	Specifisches Gewicht
18,4	0,9302	13,8	0,9456	9,2	0,9623	4,6	0,9807
18,2	0,9308	13,6	0,9463	9,0	0,9631	4,4	0,9815
18,0	0,9314	13,4	0,9470	8,8	0,9639	4,2	0,9823
17,8	0,9321	13,2	0,9477	8,6	0,9647	4,0	0,9831
17,6	0,9327	13,0	0,9484	8,4	0,9654	3,8	0,9839
17,4	0,9333	12,8	0,9491	8,2	0,9662	3,6	0,9847
17,2	0,9340	12,6	0,9498	8,0	0,9670	3,4	0,9855
17,0	0,9347	12,4	0,9505	7,8	0,9677	3,2	0,9863
16,8	0,9353	12,2	0,9512	7,6	0,9685	3,0	0,9873
16,6	0,9360	12,0	0,9520	7,4	0,9693	2,8	0,9882
16,4	0,9366	11,8	0,9527	7,2	0,9701	2,6	0,9890
16,2	0,9373	11,6	0,9534	7,0	0,9709	2,4	0,9899
16,0	0,9380	11,4	0,9542	6,8	0,9717	2,2	0,9907
15,8	0,9386	11,2	0,9549	6,6	0,9725	2,0	0,9915
15,6	0,9393	11,0	0,9556	6,4	0,9733	1,8	0,9924
15,4	0,9400	10,8	0,9563	6,2	0,9741	1,6	0,9932
15,2	0,9407	10,6	0,9571	6,0	0,9749	1,4	0,9941
15,0	0,9414	10,4	0,9578	5,8	0,9757	1,2	0,9950
14,8	0,9420	10,2	0,9586	5,6	0,9765	1,0	0,9959
14,6	0,9427	10,0	0,9593	5,4	0,9773	0,8	0,9967
14,4	0,9434	9,8	0,9601	5,2	0,9781	0,6	0,9975
14,2	0,9441	9,6	0,9608	5,0	0,9790	0,4	0,9983
14,0	0,9449	9,4	0,9616	4,8	0,9799	0,2	0,9991

Die folgende Tabelle von Wachsmuth[1]) bezieht sich auf eine Temperatur von 12° C.

Specif. Gew. bei 12°	1 kg enthält NH_3 in g	1 Liter enthält NH_3 in g	1 Liter besteht aus	
			Wasser in ccm	verflüssigtem NH_3 in ccm
0,870	384,4	334,5	535,5	464,5
0,872	376,9	328,6	543,4	456,6
0,874	369,4	322,8	551,2	448,8

[1]) Wagner's Jahresb. 1876, S. 447.

Specif. Gew. bei 12°	1 kg enthält NH_3 in g	1 Liter enthält NH_3 in g	1 Liter besteht aus	
			Wasser in ccm	verflüssigtem NH_3 in ccm
0,876	362,0	317,1	558,9	441,1
0,878	354,6	311,3	566,7	433,3
0,880	347,2	305,5	574,5	425,5
0,882	340,0	299,8	582,2	417,8
0,884	332,9	294,2	589,8	410,2
0,886	325,8	288,6	597,4	402,6
0,888	318,7	283,0	605,0	395,0
0,890	311,6	277,3	612,7	387,3
0,892	304,7	271,7	620,3	379,7
0,894	297,8	266,2	627,8	372,2
0,896	290,9	260,6	635,4	364,6
0,898	284,1	255,1	642,9	257,1
0,900	277,3	249,5	650,5	349,5
0,902	270,7	244,1	657,9	342,1
0,904	264,1	238,7	565,3	334,7
0,906	257,7	233,4	672,6	327,4
0,908	251,3	228,2	679,8	320,2
0,910	244,9	222,8	687,2	312,8
0,912	238,6	217,6	694,4	305,6
0,914	232,3	212,3	701,7	298,3
0,916	226,0	207,0	709,0	291,0
0,918	219,7	201,6	716,4	283,6
0,920	213,4	196,3	723,7	276,3
0,922	207,3	191,1	730,9	269,1
0,924	201,2	185,9	738,1	261,9
0,926	195,1	180,6	745,4	254,6
0,928	189,0	175,4	752,6	247,4
0,930	182,9	170,1	759,9	240,1
0,932	176,9	164,8	767,2	232,8
0,934	170,9	159,6	774,4	225,6
0,936	164,9	154,3	781,7	218,3
0,938	158,9	149,0	789,0	211,0
0,940	152,9	143,7	796,3	203,7
0,942	147,1	138,5	803,5	196,5
0,944	141,3	133,3	810,7	189,3
0,946	135,6	128,2	817,8	182,2

Specif. Gew. bei 12°	1 kg enthält NH_3 in g	1 Liter enthält NH_3 in g	1 Liter besteht aus	
			Wasser in ccm	verflüssigtem NH_3 in ccm
0,948	129,9	123,1	824,9	175,1
0,950	124,2	118,0	832,0	168,0
0,952	118,7	113,0	839,0	161,0
0,954	113,2	108,0	846,0	154,0
0,956	107,8	103,0	853,0	147,0
0,958	102,4	98,1	859,9	140,1
0,960	97,0	93,1	866,9	133,1
0,962	91,6	88,1	873,9	126,1
0,964	86,2	83,0	881,0	119,0
0,966	80,8	78,0	888,0	112,0
0,968	75,5	73,0	895,0	105,0
0,970	70,2	68,0	902,0	98,0
0,972	65,2	63,6	908,7	91,3
0,974	60,2	58,6	915,4	84,6
0,976	55,2	53,8	922,2	77,8
0,978	50,2	49,1	928,9	71,1
0,980	45,3	44,3	935,7	64,3
0,982	40,4	39,6	942,4	57,6
0,984	35,5	34,9	949,1	50,9
0,986	30,6	30,1	955,9	44,1
0,988	25,8	25,5	962,5	37,5
0,990	21,0	20,7	969,3	30,7

Eine in meinem Laboratorium gemachte Untersuchung von J. H. Smith[1]) hat gezeigt, daß die Tabelle von Carius genauer als die von Wachsmuth ist. Die älteren von Ure, Dalton, Davy sind ganz falsch.

Kohlensaures Ammoniak[2]).

Von den verschiedenen Verbindungen der Kohlensäure und des Ammoniaks, die man früher angenommen hat, sind mehrere wieder aufgegeben worden, und werden jetzt nur die im Folgenden aufgezählten festgehalten. Es ist übrigens

[1]) Chem. Ind. 1883, S. 2. [2]) Vgl. besonders die ausführliche Abhandlung von Divers (Journ. Chem. Soc. 1870, 8, 171), von dem ich auch noch privatim eine Anzahl von ergänzenden Mittheilungen erhalten habe, namentlich zur Berichtigung von Gmelin-Kraut's Chemie.

hierbei zu bemerken, daß sie sämmtlich in der Glühhitze in Kohlensäure, Ammoniak und resp. Wasser zerfallen, also im heißen Leuchtgase noch nicht existiren, sondern erst bei dessen Abkühlung, zum Theil wohl erst bei der Condensation zu wässeriger Lösung gebildet werden.

Neutrales Salz, $(NH_4)_2CO_3, H_2O$ (Divers). Gestreckte Tafeln; riecht und schmeckt ammoniakalisch; zerfließt an der Luft unter Bildung von saurem Salze, mit Verlust von Ammoniak und Wasser, zerfällt bei 58° in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. In Wasser gelöst, kann man es durch Abkühlung unverändert krystallisiren; doch enthält die verdünnte wässerige Lösung nach Einigen schon ein Gemenge von freiem Ammoniak, neutralem und saurem Ammoniumcarbonat (Divers leugnet dies). Die wässerige Lösung beginnt bei 70 bis 75° Gas zu entwickeln, kocht bei 75 bis 80° und läßt dabei CO_2 und NH_3 in demselben Verhältnisse übergehen, wie sie im Salze enthalten sind.

Halbsaures Salz, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3, H_2O$. Dünne, sechsseitige Tafeln; riecht und schmeckt ammoniakalisch. Wird durch wenig Wasser zersetzt, löst sich unverändert in 5 Thln. Wasser von 15°, welche Lösung beim Erhitzen heftig Gas entwickelt (Divers).

Saures Salz, $(NH_4)H(CO_3)$, zweifach kohlensaures Ammoniak. Findet sich natürlich gebildet in vielen Guanolagern 2c., auch oft in Gasreinigungsmassen oder Leitungsröhren. Man nimmt meist an, daß dieses Salz im Gaswasser gelöst sei, doch wird anderseitig bestritten, daß daneben nicht auch die anderen Carbonate vorkommen. Zuweilen besteht das kohlensaure Ammoniak des Handels, wie es neuerdings aus England kommt, nur aus Bicarbonat; vgl. Hanekop (Arch. Pharm. 1886, 24, 21) und Reißmann (Pharm. Centralhalle 18[illegible] S. 105). Es entsteht stets beim Verwittern der an Ammoniak reicheren S[illegible] und des carbaminsauren Ammoniaks. Nach Divers scheint die Bedingun[illegible] seiner Bildung das Zusammentreffen von Wasserdampf und Ammoniak in [illegible]cular-Verhältnissen mit Kohlendioxyd zu sein, aber so langsam, daß nie g[illegible] Wasser vorhanden ist, um sich im flüssigen Zustande condensiren zu kön[illegible] daher ist ein warmer Condensationsapparat günstig dafür. Weißes me[illegible] Pulver oder rhombische Krystalle, meist säulenförmig. Specif. Gew. 1[illegible] (Schiff), des natürlichen 1,45 (Ulex). Riecht trocken nicht nach Amm[illegible] schmeckt kühlend und salzig. An trockener Luft ist es beständig, an feuchte[illegible] lieren die Krystalle ihren Glanz. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es im g[illegible] trockenen Zustande gar keine merkliche Dampf- oder Dissociationstension; bei Gegenwart von Feuchtigkeit tritt Zersetzung ein (Berthelot und André, Bul[illegible] Soc. Chim. 47, 848). Bei 60° zerfällt es langsam in CO_2, NH_3 und [illegible] Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung verliert an der Luft rasch Kohlen[illegible] und entwickelt schon bei gelindem Erwärmen Gasblasen, so daß ein ammon[illegible]at-reiches Salz entsteht. Nach Dibbits[1]) lösen 100 Thle. Wasser

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°
	11,9	15,8	18,3	21,0	23,9	27,0 Thle. Salz.

[1]) Dingl. Journ. 216, 164.

Carbaminsaures Ammoniak (früher als trockenes kohlensaures nmoniak bezeichnet), $CO{-NH_2 \atop -ONH_4}$, also in der Mitte stehend zwischen dem neu- ilen Ammoniumcarbonat, $CO{-ONH_4 \atop -ONH_4}$, und dem Carbamid oder Harnstoff, $){-NH_2 \atop -NH_2}$. Bildet sich stets beim Zusammentreten von Ammoniak und Kohlen- ıre, wenn die Gase fast trocken und nicht zu warm zusammentreffen, aber auch ch bei Gegenwart von Feuchtigkeit, wenn wenigstens 2 Vol. NH_3 auf 1 Vol. $)_2$ da sind; daher bildet es einen Hauptbestandtheil des käuflichen kohlensauren nmoniaks und kann aus diesem durch langsame Destillation etc. erhalten werden. s erscheint in Prismen, Blättchen oder krystallinischen Krusten, riecht stark nach mmoniak, zerfließt an der Luft und verflüchtigt sich fast vollständig.

Die Dämpfe sind stets ein dissociirtes Gemenge von NH_3 und CO_2. Die ampfspannung beträgt[1])

bei 0°	12,4 mm	bei 40°	248 mm
„ 10°	29,8 „	„ 47¼°	361 „
„ 20°	62,4 „	„ 54¾°	563 „
„ 30°	124 „	„ 56½°	632 „

ei 59 bis 60° zersetzt es sich vollständig zu CO_2 und $2NH_3$; bei 50 bis 55° tsteht es wieder aus diesen Bestandtheilen. Es löst sich unter starker Abkühlung 1½ Thln. Wasser und verwandelt sich dabei nach einiger Zeit in saures Salz ırch Ammoniakverlust).

Das käufliche kohlensaure Ammoniak, Hirschhornsalz, sal volatile, ist ·enge von saurem (primärem) Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem ·k, welches gewöhnlich etwas anhängendes Wasser enthielt. Es entsteht bei ; eines Gemisches von Kohlensäure (selbst im Ueberschuß) und Ammoniak- ·egenwart von genügend Wasserdampf, also auch, wie man früher an- ·eim raschen Destilliren irgend eines der Ammoniumcarbonate oder von ·oder schwefelsaurem Ammoniak mit Kreide; aber Divers hat bewiesen, ·em Falle das neutrale Salz gebildet wird, und daß dieses erst bei dem ·ren in das „käufliche" Salz übergeht. In allen diesen Fällen sind ha· CO_2, NH_3 und H_2O im Dampfzustande frei neben einander anzu- Di· Das früher im Handel vorkommende Hirschhornsalz hatte gewöhnlich ·die Formel $2(NH_4)HCO_3, CO(NH_2)(ONH_4)$; es wurde beim gelinden hitzen in einer Retorte allmälig flüssig und löste sich bei 13° in 4 Thln., bei ·n 3,3, bei 32° in 2,7, bei 40,6° in 2,4 und bei 49° in 2 Thln. Wasser. Zusammensetzung: 28,81 NH_3, 55,96 CO_2, 15,25 H_2O.

·rs zeigte, daß das von ihm damals (1870) im Handel angetroffene ılz rei·er an Ammoniak war und der Formel $(NH_4)HCO_3, CO(NH_2)(ONH_4)$ ·sprach. Es bleibt beim Erwärmen fest, und verwittert an der Luft unter Ver- t ·· ·7 Proc. zu zerreiblichem saurem Ammoniumcarbonat. Mit wenig Wasser

---

[1]) Naumann, Ber. d. chem. Ges. 1871, S. 783; Erdmann, ebendas. 1885, 1157.

hierbei zu bemerken, daß sie sämmtlich in der Glühhitze in Kohlensäure, Amm[illegible] und resp. Wasser zerfallen, also im heißen Leuchtgase noch nicht existiren, [illegible] erst bei dessen Abkühlung, zum Theil wohl erst bei der Condensation zu wässeri[illegible] Lösung gebildet werden.

Neutrales Salz, $(NH_4)_2CO_3, H_2O$ (Divers). Gestreckte Tafeln: [illegible] und schmeckt ammoniakalisch; zerfließt an der Luft unter Bildung von [illegible] Salze, mit Verlust von Ammoniak und Wasser, zerfällt bei 58° in [illegible] Kohlensäure und Ammoniak. In Wasser gelöst, kann man es durch Abk[illegible] unverändert krystallisiren; doch enthält die verdünnte wässerige Lösung nach [illegible] schon ein Gemenge von freiem Ammoniak, neutralem und saurem Ammo[illegible] carbonat (Divers leugnet dies). Die wässerige Lösung beginnt bei 70 bis [illegible] Gas zu entwickeln, kocht bei 75 bis 80° und läßt dabei CO_2 und NH_3 in [illegible] selben Verhältnisse übergehen, wie sie im Salze enthalten sind.

Halbsaures Salz, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3, H_2O$. Dünne, sechsseitige Ta[illegible] riecht und schmeckt ammoniakalisch. Wird durch wenig Wasser zersetzt, lös[illegible] unverändert in 5 Thln. Wasser von 15°, welche Lösung beim Erhitzen heftig [illegible] entwickelt (Divers).

Saures Salz, $(NH_4)H(CO_3)$, zweifach kohlensaures Ammoniak. [illegible] sich natürlich gebildet in vielen Guanolagern ꝛc., auch oft in Gasreinigungs[illegible] oder Leitungsröhren. Man nimmt meist an, daß dieses Salz im Gas[illegible] gelöst sei, doch wird anderseitig bestritten, daß daneben nicht auch die an[illegible] Carbonate vorkommen. Zuweilen besteht das kohlensaure Ammoniak des Han[illegible] wie es neuerdings aus England kommt, nur aus Bicarbonat; vgl. Hax[illegible] (Arch. Pharm. 1886, 24, 21) und Reißmann (Pharm. Centralhalle [illegible] S. 105). Es entsteht stets beim Verwittern der an Ammoniak reicheren [illegible] und des carbaminsauren Ammoniaks. Nach Divers scheint die Bedingu[illegible] seiner Bildung das Zusammentreffen von Wasserdampf und Ammoniak in [illegible] cular-Verhältnissen mit Kohlendioxyd zu sein, aber so langsam, daß nie[illegible] Wasser vorhanden ist, um sich im flüssigen Zustande condensiren zu kö[illegible] daher ist ein warmer Condensationsapparat günstig dafür. Weißes mi[illegible] Pulver oder rhombische Krystalle, meist säulenförmig. Specif. Gew. 1[illegible] (Schiff), des natürlichen 1,45 (Ulex). Riecht trocken nicht nach Amm[illegible] schmeckt kühlend und salzig. An trockener Luft ist es beständig, an feuchte[illegible] lieren die Krystalle ihren Glanz. Bei gewöhnlicher Temperatur hat es im [illegible] trockenen Zustande gar keine merkliche Dampf- oder Dissociationstension [illegible] Gegenwart von Feuchtigkeit tritt Zersetzung ein (Berthelot und André, [illegible] Soc. Chim. 47, 848). Bei 60° zerfällt es langsam in CO_2, NH_3 und [illegible] Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung verliert an der Luft rasch Kohlen[illegible] und entwickelt schon bei gelindem Erwärmen Gasblasen, so daß ein amm[illegible] reiches Salz entsteht. Nach Dibbits[1]) lösen 100 Thle. Wasser

bei	0°	10°	15°	20°	25°	30°
	11,9	15,8	18,3	21,0	23,9	27,0 Thle. Salz.

[1]) Dingl. Journ. 216, 164.

rbaminsaures Ammoniak (früher als trockenes kohlensaures k bezeichnet), $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{-NH_2}{-ONH_4}$, also in der Mitte stehend zwischen dem neu- mmoniumcarbonat, $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{-ONH_4}{-ONH_4}$, und dem Carbamid oder Harnstoff, $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{H_2}$. Bildet sich stets beim Zusammentreten von Ammoniak und Kohlen- nn die Gase fast trocken und nicht zu warm zusammentreffen, aber auch Gegenwart von Feuchtigkeit, wenn wenigstens 2 Vol. NH_3 auf 1 Vol. nd; daher bildet es einen Hauptbestandtheil des käuflichen kohlensauren ls und kann aus diesem durch langsame Destillation 2c. erhalten werden. nt in Prismen, Blättchen oder krystallinischen Krusten, riecht stark nach k, zerfließt an der Luft und verflüchtigt sich fast vollständig.

: Dämpfe sind stets ein dissociirtes Gemenge von NH_3 und CO_2. Die nnung beträgt [1])

i 0°	12,4 mm	bei 40°	248 mm
10°	29,8 „	„ 47¼° . . .	361 „
20°	62,4 „	„ 54¾° . . .	563 „
30°	124 „	„ 56½° . . .	632 „

i 60° zersetzt es sich vollständig zu CO_2 und $2NH_3$; bei 50 bis 55° wieder aus diesen Bestandtheilen. Es löst sich unter starker Abkühlung ln. Wasser und verwandelt sich dabei nach einiger Zeit in saures Salz moniakverlust).

käufliche kohlensaure Ammoniak, Hirschhornsalz, sal volatile, ist ge von saurem (primärem) Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem , welches gewöhnlich etwas anhängendes Wasser enthielt. Es entsteht bei eines Gemisches von Kohlensäure (selbst im Ueberschuß) und Ammoniak- genwart von genügend Wasserdampf, also auch, wie man früher an- m raschen Destilliren irgend eines der Ammoniumcarbonate oder von er schwefelsaurem Ammoniak mit Kreide; aber Divers hat bewiesen, m Falle das neutrale Salz gebildet wird, und daß dieses erst bei dem ten in das „käufliche“ Salz übergeht. In allen diesen Fällen sind O_2, NH_3 und H_2O im Dampfzustande frei neben einander anzu- Das früher im Handel vorkommende Hirschhornsalz hatte gewöhnlich le Formel $2(NH_4)HCO_3, CO(NH_2)(ONH_4)$; es wurde beim gelinden t einer Retorte allmälig flüssig und löste sich bei 13° in 4 Thln., bei ,3, bei 32° in 2,7, bei 40,6° in 2,4 und bei 49° in 2 Thln. Wasser. Zusammensetzung: 28,81 NH_3, 55,96 CO_2, 15,25 H_2O.

rs zeigte, daß das von ihm damals (1870) im Handel angetroffene t an Ammoniak war und der Formel $(NH_4)HCO_3, CO(NH_2)(ONH_4)$ Es bleibt beim Erwärmen fest, und verwittert an der Luft unter Ver- Proc. zu zerreiblichem saurem Ammoniumcarbonat. Mit wenig Wasser

[1]) mann, Ber. d. chem. Ges. 1871, S. 783; Erdmann, ebendas. 1885,

behandelt, läßt es eben solches Salz zurück. Es löst sich bei 15° in 4 Thln. Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung, bei 65° in 1½ Thln. Die Lösung beginnt bei 75° reichlich Kohlensäure zu entwickeln, bei 85° auch Ammoniak; bei 100° ist alles Salz verflüchtigt. In verdünnten Lösungen erfolgt die Gasentwickelung später. Es enthält 32,48 NH_3, 56,05 CO_2, 11,47 H_2O.

Nach Vogler[1]) wäre das käufliche kohlensaure Ammoniak eine Verbindung von saurem Ammoniumcarbonat mit carbaminsaurem Ammoniak; seine Beobachtungen fügen denjenigen von Divers nur eine directe Bestimmung des Wassers zu.

Die specifischen Gewichte der Lösungen von käuflichem Ammoniumcarbonat sind von mir und J. H. Smith bestimmt worden[2]). Das untersuchte Salz hatte die Zusammensetzung: 31,3 NH_3, 56,6 CO_2, 12,1 H_2O, was mit der Formel von Divers am nächsten stimmt. Folgende Tabelle zeigt die specifischen Gewichte bei 15° und den Factor zur Reduction der bei anderen Temperaturen gefundenen specifischen Gewichte auf 15°.

Spec. Gew. bei 15°	Proc. kohlensaures Ammoniak	Factor für 1° C.	Specif. Gew. bei 15°	Proc. kohlensaures Ammoniak	Factor für 1° C.
1,005	1,66	0,0002	1,080	23,78	0,0006
1,010	3,18	0,0002	1,085	25,31	0,0006
1,015	4,60	0,0003	1,090	26,82	0,0007
1,020	6,04	0,0003	1,095	28,33	0,0007
1,025	7,49	0,0003	1,100	29,93	0,0007
1,030	8,93	0,0004	1,105	31,77	0,0007
1,035	10,35	0,0004	1,110	33,45	0,0007
1,040	11,86	0,0004	1,115	35,08	0,0007
1,045	13,36	0,0005	1,120	36,88	0,0007
1,050	14,83	0,0005	1,125	38,71	0,0007
1,055	16,16	0,0005	1,130	40,34	0,0007
1,060	17,70	0,0005	1,135	42,20	0,0007
1,065	19,18	0,0005	1,140	44,29	0,0007
1,070	20,70	0,0005	1,145	44,90	0,0007
1,075	22,25	0,0006			

Wenn man z. B. bei 19° gefunden hat: 1,108, so bekommt man für 15°: 1,108 + 0,0007 (19 — 15) = 1,1108 = 33,71 Proc.

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 17, 451. [2]) Chem. Ind. 1883, S. 2.

Schwefelammonium.

Es giebt ein Monosulfuret, $(NH_4)_2S$, ein Sulfhydrat, NH_4SH, und verschiedene Polysulfurete, welche auf 2 Mol. NH_4 2 bis 7 At. S. enthalten. Sie sind alle (unter Dissociation) flüchtig, in Wasser löslich und leicht zersetzbar.

Einfach-Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, entsteht aus Schwefelwasserstoff und überschüssigem Ammoniak. Es bildet bei -18^0 farblose, glänzende Krystalle, welche sich in Wasser leicht und farblos lösen. Diese Lösung ist beständig, während die Krystalle an der Luft sofort die Hälfte des Ammoniaks verlieren. Im Dampfzustande existirt es nicht, sondern zerfällt in $2NH_3$ und H_2S.

Ammoniumsulfhydrat, NH_4SH. Entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung (das gewöhnliche Laboratoriums-Reagens). Die anfangs farblose Lösung wird an der Luft gelb durch Bildung von Polysulfureten. Unter 10^0 kann man es krystallisirt erhalten; im Dampfzustande zerfällt es ebenfalls in H_2S und NH_3.

Bei längerer Berührung mit der Luft setzt die Lösung Schwefel ab und es bildet sich unterschwefligsaures Ammoniak.

Die Verbindungen mit mehr Schwefel entstehen u. A. durch Auflösen von Schwefel in gewöhnlichem Schwefelammonium.

Schwefelammonium bildet bis jetzt keinen Artikel für größere Fabrikation, kann aber leicht in großem Maßstabe gewonnen werden, wenn man in einer Retorte schwefelsaures Ammoniak mit Soda-Auslaugungsrückstand oder Gaskalk (welche beide sehr reich an Schwefelcalcium sind) mischt, einen Dampfstrahl einbläst und die Dämpfe durch einen Condensationsapparat leitet. Nur muß man sich vor einer Verstopfung der Leitungen durch erstarrendes Schwefelammonium sehr hüten [1]).

Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium), $NH_4.CNS$.

Farblose, glänzende, weiße Blättchen ohne Krystallwasser; das aus wässeriger Lösung krystallisirte ist etwas zerfließlich, die aus Weingeist erhaltenen Krystalle sind luftbeständig. Sehr leicht löslich in Wasser, unter bedeutender Temperaturerniedrigung, und in Weingeist. Das trockene Salz schmilzt beim Erhitzen auf 145 bis 160^0 und zersetzt sich bald darüber. Es kann also keinesfalls im Dampfzustande bestehen, sondern bildet sich erst bei der Abkühlung des Gases aus Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff:

$$(NH_4)_2S + CS_2 = NH_4.CNS + 2H_2S$$

oder auch aus Cyanammonium und Schwefelammonium. Im englischen Gaswasser kommen 3 bis 5 Unzen Rhodanammonium per Gallone (= 18 bis 31 g im Liter) vor. In sehr bedeutenden Mengen findet es sich auch in der Eisenoxyd-Gasreinigungsmasse (oft fälschlich Laming's Masse genannt).

---

[1]) Spence, Wagn. Jahrb. 1867, 230.

Cyanammonium, $NH_4.CN$.

Festes, farbloses Salz, in Würfeln krystallisirend, zugleich nach Blausäure und Ammoniak riechend und schmeckend. Reagirt alkalisch. Ebenso giftig wie Blausäure. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; sehr flüchtig, so daß man seinen Siedepunkt schon bei 36° angiebt, zerfällt aber beim Verdampfen, da man nach der Dampfdichte eine Dissociation in Ammoniak und Blausäure annehmen muß. Das trockene Salz ist höchst unbeständig und verwandelt sich an der Luft rasch in eine braune stickstoffhaltende Masse (Azulminsäure).

Chlorammonium (Salmiak), NH_4Cl.

Seit alten Zeiten bekannt, auch in der Natur vorgefunden, besonders in vulcanischen Gegenden und in der Nähe von Kohlengruben. In reinem Zustande farb- und geruchlos. Aus Wasser oder Weingeist krystallisirt es in federartig an einander gereihten Octaëdern, aus Harn in Würfeln. Der sublimirte Salmiak besteht aus zusammengesinterten faserig krystallinischen Massen. Der Salmiak ist sehr zähe und läßt sich nicht gut pulvern.

Specifisches Gewicht 1,52. Löslich in Wasser unter starker Abkühlung. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 28,4, bei 10° 32,8, bei 110° 77,2 Thle. Salmiak.

Specifisches Gewicht von Salmiaklösungen bei 15° (nach Gerlach).

Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht
1	1,00316	8	1,02481	15	1,04524	22	1,06479
2	1,00632	9	1,02781	16	1,04804	23	1,06754
3	1,00948	10	1,03081	17	1,05086	24	1,07029
4	1,01264	11	1,03370	18	1,05367	25	1,07304
5	1,01580	12	1,03658	19	1,05648	26	1,07375
6	1,01880	13	1,03947	20	1,05929		
7	1,02180	14	1,04325	21	1,06204		

Der Salmiak ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig; beim Erhitzen verdampft er ohne zu schmelzen, und sublimirt in Krusten, wie oben erwähnt. Der Dampf ist ein dissociirtes Gemenge von NH_3 und HCl. Beim Kochen seiner Lösung mit Wasser entweicht etwas Ammoniak, so daß deutlich saure Reaction eintritt. Aus diesem Grunde greift er auch dabei metallene Gefäße, namentlich Eisen, stark an und wird dadurch verunreinigt. Selbst im neutralen Zustande wirkt der Salmiak bei Gegenwart von Wasser stark auf Eisen, Kupfer &c. ein und befördert das Rosten dieser Metalle.

Schwefelsaures Ammoniak.

Von den verschiedenen Sulfaten des Ammoniaks interessirt uns nur das neutrale, $(NH_4)_2SO_4$, welches in wasserhellen rhombischen Krystallen, isomorph mit Kaliumsulfat, erscheint. Das natürliche Ammoniumsulfat, welches in den vulcanischen Gegenden von Süd-Italien vorkommt, wird Mascagnin genannt. Specifisches Gewicht 1,76. Von scharfem, bitterem Geschmack. Verknistert beim Erhitzen, schmilzt bei 140° und fängt bei 280° an sich zu zersetzen, ist also nicht unverändert flüchtig. 100 Thle. Wasser lösen bei

0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90	89,55	92,20	94,85	97,50

Theile des Salzes. In absolutem Weingeist ist es unlöslich.

Specifisches Gewicht der Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak bei 15°.

Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht	Procent	Specifisches Gewicht
1	1,0057	14	1,0805	27	1,1554	40	1,2284
2	1,0115	15	1,0862	28	1,1612	41	1,2343
3	1,0172	16	1,0920	29	1,1670	42	1,2402
4	1,0230	17	1,0977	30	1,1724	43	1,2462
5	1,0287	18	1,1035	31	1,1780	44	1,2522
6	1,0345	19	1,1092	32	1,1836	45	1,2583
7	1,0403	20	1,1149	33	1,1892	46	1,2644
8	1,0460	21	1,1207	34	1,1948	47	1,2705
9	1,0518	22	1,1265	35	1,2004	48	1,2766
10	1,0575	23	1,1323	36	1,2060	49	1,2828
11	1,0632	24	1,1381	37	1,2116	50	1,2890
12	1,0690	25	1,1439	38	1,2172		
13	1,0747	26	1,1496	39	1,2228		

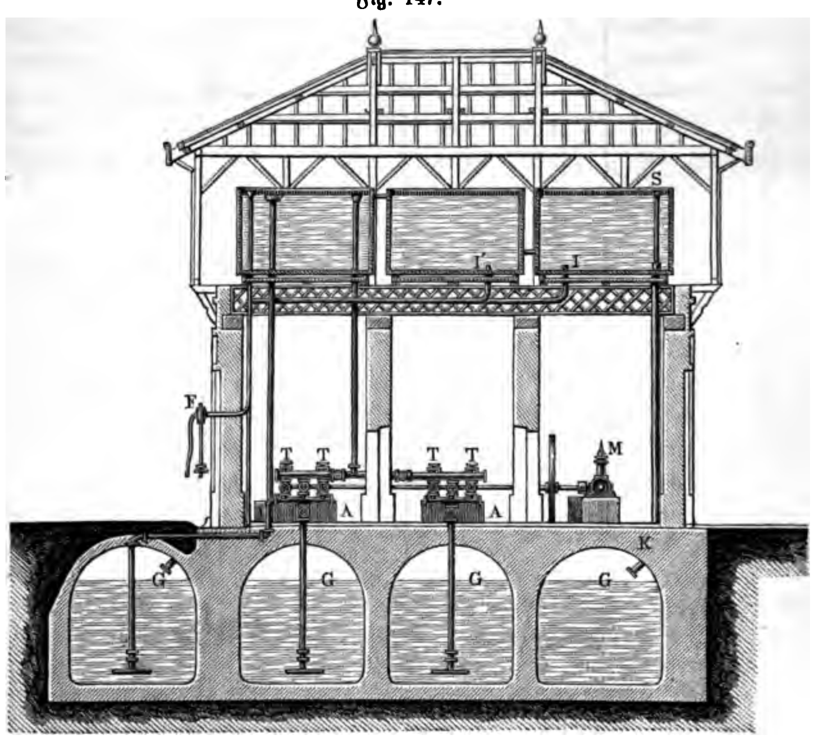
Vierzehntes Capitel.

Die Verarbeitung des Ammoniakwassers.

Aufbewahrung des Ammoniakwassers und Trennung vom Theer.

Selbstverständlich ist Ammoniakwasser, wie es aus der Mischung der wässerigen Flüssigkeiten von der Hydraulik, den Kühlern und Waschern zusammen-

Fig. 147.

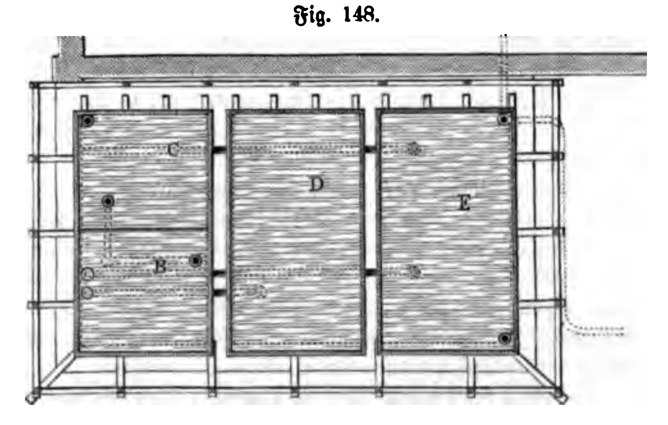


kommt, stets mehr oder minder mit theerigen Substanzen verunreinigt. Einige derselben sind in dem Wasser wirklich aufgelöst, aber andere sind darin nur

suspendirt und können durch Klärung abgeschieden werden. Es ist sehr wichtig dies wirklich zu thun, da die mit der Verarbeitung des Gaswassers verbundenen Uebelstände durch die Entfernung der theerigen Substanzen vermindert werden.

Eine ausgezeichnete Einrichtung für diesen Zweck besteht zu Vaugirard bei Paris, wo früher die Klagen der Nachbarn sehr stark waren. Fig. 147 und 148 zeigt dieselbe im Verticalschnitt und Grundriß. Das Gaswasser wird in großen unterirdischen Cisternen *G G* aufbewahrt und von diesen durch die von der Maschine *M* getriebenen Pumpen *T T* in die vier hoch aufgestellten Behälter *B, C, D, E,* gepumpt. Diese Behälter communiciren mit einander durch Ueberläufe; die Flüssigkeit gelangt zuerst nach *B*, von hieraus allmälig nach *C, D, E,* wobei das Abklären stattfindet. Der meiste Theer findet sich in *B* und *C*, sehr wenig in *D* und *E*. Das jetzt von Theer so gut wie freie Gaswasser läuft von der Oberfläche des letzten Klärkastens *E* durch das Rohr *S* in den Meßbehälter,

Fig. 148.



aus dem die Blasen beschickt werden. Der sich am Boden von *B* und *C* ansammelnde Theer wird durch den Hahn *F* abgezogen und in eisernen Bahnwagen nach der Theerfabrik transportirt. Die kleine Menge des sich in *D* und *E* vorfindenden Theers wird durch die Röhren *I, I'* und *K* in die Cisternen *G G* zurückfließen gelassen.

Wenn man Ammoniakwasser irgend längere Zeit aufbewahren muß, so muß man beachten, daß erhebliche Mengen Ammoniak durch Verdunstung verloren gehen können. Diesen Verlust kann man großentheils vermeiden, wenn man das frische Gaswasser am Boden des Behälters einlaufen läßt und es von eben daher wegpumpt. Dadurch bleibt der obere Theil des Inhalts der Gefäße lange Zeit unverändert und schützt den unteren vor einem Verlust durch Verdampfung.

Verarbeitung des Ammoniakwassers ohne Destillation.

Die Verarbeitung des Gaswassers bezweckt meist die Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak, seltener diejenige von Salmiakgeist und noch seltener die von Salmiak. Das kohlensaure Ammoniak wird meist indirect aus schwefelsaurem gemacht.

Die Umwandlung von rohem Gaswasser in Sulfat wird zuweilen durch Digestion mit schwefelsaurem Kalk (Gyps) bewirkt, aber dies giebt nur eine sehr unreine Waare, und obwohl das Verfahren billig aussieht, so wird es doch wenig ausgeführt. Al. McDougall (E. P. Nr. 202, 1882) mischt die Sulfate oder Chloride des Kalks oder der Magnesia mit Sägespänen, Rinde, Torf u. dgl., und bewässert die Mischung mit Gaswasser, nach Zusatz von ein wenig Schwefelsäure oder Salzsäure. Auf diesem Wege wird schwefelsaures Ammoniak oder Salmiak erzeugt.

De la Martellière (E. P. Nr. 2963, 1880) setzt zu Gaswasser rohe schwefelsaure Thonerde und filtrirt von dem Niederschlage von Thonerde und Kieselsäure, welcher die theerigen Substanzen mitreißt, die Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ab. Diese Behandlung erscheint recht sehr kostspielig.

Früher bestand das gewöhnlichste Verfahren zur Behandlung von Gaswasser darin, dasselbe unmittelbar mit Schwefelsäure oder Salzsäure zu sättigen und die Lösung bis zum Auskrystallisiren des Ammoniaksalzes einzudampfen. Die bei der Sättigung entweichenden Gase, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff werden bisweilen durch ein Feuer geleitet, um den Schwefelwasserstoff zu verbrennen, was aber in Folge der Beimischung von Feuchtigkeit und Kohlensäure sehr unvollkommen geschah. Das entstehende Ammoniumsulfat oder -chlorid war durch theerige Substanzen stark verunreinigt und wäre heutzutage kaum verkäuflich. Abgesehen hiervon muß man die directe Sättigung für irrationell erklären, weil die Verdampfung so verdünnter Lösungen mehr Brennmaterial als die Austreibung des Ammoniaks in einem richtig construirten Apparate kostet, und außerdem auch während der Condensation ein fortwährender Schwefelwasserstoffgeruch herrscht. Die directe Sättigung wird jetzt kaum mehr für schwefelsaures Ammoniak, aber noch zuweilen für Salmiak angewendet.

Eine Modification der directen Sättigung wird in Carlisle ausgeführt, nach dem Verfahren von Hepworth; es scheint auf diese Fabrik beschränkt zu sein[1]). Man berieselt dort die Gaswascher mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak, welche, unten angekommen, wieder mit Schwefelsäure von 60° B. neutralisirt wird, wobei die entweichenden Gase in einen Eisenoxydreiniger abgeführt werden (s. u.). Die neutrale Flüssigkeit wird wieder aufgepumpt und das Verfahren fortgesetzt, bis eine Stärke von 1,20 specif. Gew. erreicht ist, worauf man die Lauge in Abdampfpfannen weiter verarbeitet. Hierbei soll kein Ammoniak verloren gehen; jedoch muß man darauf sehen, daß die Lösung nie im sauren Zustande auf die Gaswascher gepumpt wird, weil sonst das Gas an Leuchtkraft verliert. Man hat auf diesem Wege im Jahre 1885 aus 18500 Tonnen destillirter Kohle 170 Tonnen Sulfat gewonnen; die täglich durch die Wascher gehende Gasmenge schwankt zwischen 800000 und 900000 Cubikfuß.

Zuweilen wird Gaswasser unmittelbar zur Düngung gebraucht, aber die Transportkosten müssen diese Verwendung in ausgedehnterem Maße verhindern, und der große Verlust von Ammoniak durch Verdunstung spricht auch dagegen.

[1]) Twenty third Report on the Alkali etc. Acts, p. 38.

Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak durch Destillation von Gaswasser.

Verwendung des Kalks.

Ein großer Theil, bei guter Qualität der größte, des Ammoniaks ist im Gaswasser in Form von Salzen enthalten, die beim Kochen sich verflüchtigen, allerdings unter Dissociation; im wesentlichen ist dies kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium. Dieses „flüchtige“ Ammoniak kann man durch bloßes längeres Kochen der Flüssigkeit austreiben. Aber das „fixe“ Ammoniak, d. i. das Sulfat, Chlorid, Rhodanammonium ꝛc., bleibt hierbei zurück und kann nur durch Zersetzung der Salze mit Kalk ausgetrieben werden.

Wir haben gesehen (S. 492), daß das Verhältniß zwischen flüchtigem und fixem Ammoniak ein sehr schwankendes ist. In sehr guten Gaswassersorten sind nur einige Procent des Ammoniaks „fix“, und hier scheint die Behandlung mit Kalk, welche den Apparat und das Verfahren complicirt und das Kochen sehr verlängert, nicht lohnend zu sein. Daher verwenden besonders viele englische Fabriken überhaupt gar keinen Kalk in ihren Ammoniakblasen; doch ist dies nach dem amtlichen Bericht von Ballard, S. 129, selbst in England die Minderheit der Fabriken.

Man sollte jedoch den Kalk nie weglassen, wenn das fixe Ammoniak über einige wenige Procent des Gesammtammoniaks hinausgeht. Obwohl selbst durch die Behandlung mit Kalk das Ammoniak selten absolut vollkommen in Freiheit gesetzt und verwerthet wird, so bezahlt doch das hierbei extra gewonnene Ammoniak die Kosten des Verfahrens sehr gut, wenn es auch nur 5 Proc. beträgt, und dies ist vermuthlich allgemein der Fall, wenn das Gaswasser aus allen Theilen der Kühl- und Waschvorrichtungen gemischt wird.

J. H. Cox (S. 492) hält es für eine gute Regel, auf je 100 Thle. fixes Ammoniak 350 Thle. Kalk zu verwenden. Man wird in der Praxis sehr bald durch Analysen verfolgen können, ob man die richtige Menge getroffen hat; jedenfalls muß man weit über die theoretische Menge Kalk anwenden.

In einem Apparat von zwei Blasen, in deren zweiter Kalk zugesetzt wurde, fand J. Hepworth[1]) folgende Gehalte der Flüssigkeit:

1) Frisches Gaswasser beim Einlauf in Blase Nr. I:	2,540	Proc.	NH_3
2) „ „ beim Auslaufen aus Nr. I:	0,589	„	„
3) „ „ „ „ „ Nr. II:	0,068	„	„

Der Unterschied zwischen 2) und 3) zeigt die Menge des „fixen“, durch de Kalk gewonnenen Ammoniaks an.

Nach der allgemeinen Erfahrung der deutschen Ammoniakfabriken beträ das fixe Ammoniak durchschnittlich ein Fünftel des Gesammtammoniaks.

[1]) Journ. of Gas-Lighting, Oct. 1883.

Jedenfalls werden die Apparate immer so construirt, daß zuerst das flüchtige Ammoniak durch bloßes Erhitzen ausgetrieben wird, ehe man zur Zersetzung der fixen Salze Kalk zusetzt; wenigstens gilt dies ausnahmlos für die Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak. Da man in allen praktischen Fällen einen Ueberschuß von Kalk anwenden muß, so giebt es immer Unannehmlichkeiten durch Bildung von aus Kalkhydrat oder Kalksalzen bestehenden Krusten, welche sich an den Boden und die Seiten der Blase fest ansetzen. Dies ist besonders lästig bei direct gefeuerten Blasen und ist vermuthlich der Hauptgrund, warum viele Ammoniakfabriken die Gewinnung des fixen Ammoniaks unterlassen; aber diese Unannehmlichkeit wird ganz vermieden durch die von Grüneberg, Feldmann, Mallet u. A. construirten, später zu beschreibenden Apparate.

Man nimmt gewöhnlich an, daß im Augenblicke des Zusammentreffens eines Ammoniaksalzes, etwa Salmiak, mit Kalk Ammoniak frei und Chlorcalcium gebildet wird. Isambert[1]) widerspricht dieser Annahme, indem er anführt, daß Reaction: $2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ Wärme im Betrage von 10,9 Calorieen absorbirt; wenn man den Kalk als Aetzkalk anwendet, sollte man 7,55 Calorieen für Bildung von $Ca(OH)_2$ abziehen. Daher werde bei „gewöhnlicher" Temperatur kein Ammoniak gebildet, nicht einmal im luftverdünnten Raum, sondern es entstehe die Verbindung $CaCl_2(NH_3)_2$, bei deren Bildung 14 Calorieen entwickelt werden, und welche ihr Ammoniak bei 180 bis 200° ausgiebt. Dies sei auch der Fall bei Baryt und Strontian, aber nicht bei Bleioxyd. — Ohne auf eine Discussion über die Giltigkeit dieser theoretischen Betrachtungen einzugehen, muß man constatiren, daß allerdings zur vollständigen Austreibung des Ammoniaks aus obiger Mischung starkes Kochen nöthig ist; daß es nur durch lange Erhitzung ermöglicht wird (S. 499) und daß es viel besser bei verdünnten als bei concentrirten Flüssigkeiten angeht. Meist wird in der Praxis die Behandlung nicht bis zur absoluten Austreibung alles Ammoniaks ausgedehnt. Cox (a. a. O.) giebt an, daß in der von ihm geführten Fabrik das Gaswasser 15 Proc. des Gesammtammoniaks als fixes enthielt, wovon durch die Kalkbehandlung 5 Proc. gewonnen wurden und 10 Proc. verloren gingen. Aber ein solcher Verlust ist durchaus unnöthig groß; in derselben Versammlung führte Hepworth an, daß in seinem Falle 76,9 Proc. des Gesammtammoniaks durch bloßes Kochen, 20,5 Proc. durch Kalk ausgetrieben wurden und nur 2,6 Proc. im Abwasser verblieben, und selbst dieser anscheinende Verlust würde vermuthlich geringer gefunden worden sein, wenn man bei der Analyse Kalk statt Aetznatron angewendet hätte, welches Cyanverbindungen etc. zersetzen kann. In den deutschen Fabriken ist ebenfalls, wie wir bei der Beschreibung von Grüneberg's und Feldmann's Blasen sehen werden, der Verlust ganz unbedeutend. Der beste Beweis, daß Cox's Ergebnisse nicht dem gewöhnlichen Sachverhalt entsprechen, ist die tägliche Praxis der Ammoniaksodafabrikation, deren meistes Ammoniak „fixes" ist, und welche nicht existiren könnten, wenn sie eine entfernt so erhebliche Menge Ammoniak bei der Destillation verlören.

Zuweilen verursacht die Destillation mit Kalk ein unangenehmes Schäumen. Dies wird nach der Société anonyme des produits chimiques du

Sud-Ouest (D. R.-P. Nr. 18773) durch suspendirtes Calciumcarbonat verursacht. Man soll deshalb, nachdem das flüchtige Ammoniak ausgetrieben ist, die Flüssigkeit vor Zusatz des Kalks ein wenig ansäuern.

Magnesia statt Kalk wird zur Zersetzung von Ammoniaksalzen im Großen nur dann verwendet, wenn man das Chlor des Salmiaks wiedergewinnen will — ein Problem, welches unaufhörlich in Angriff genommen wird, aber trotz seiner Wichtigkeit für die Ammoniaksodafabrikation noch nicht endgiltig gelöst ist. Hierbei ist es natürlich eine unerläßliche Bedingung, die Magnesia wiederzugewinnen, da ihr Preis nicht gestattet sie wie Kalk zu opfern. Die Einzelheiten der vielen in dieser Richtung gemachten Versuche gehören nicht hierher, sondern in eine Beschreibung der Sodafabrikation. Es sei daher nur ganz kurz des sehr wichtigen Verfahrens von Péchiney & Co. (E. P. Nr. 9927, 1885) Erwähnung gethan, welches darauf beruht, daß die Zersetzung von Salmiaklösungen durch Magnesia selbst beim Siedepunkt nur bei gewisser Concentration der Flüssigkeiten vollständig ist; daher construirten sie eine Blase, in welcher kein Dampf condensirt und keine Scheidung von Ammoniak und Wasser angestrebt wird, bis die Zersetzung so weit gegangen ist, daß die gewöhnliche Dephlegmation angewendet werden kann[1]).

Art der Erhitzung der Blasen.

Die Apparate zur Destillation von Gaswasser haben verschiedene Vorrichtungen zur Erhitzung. Man kann sie entweder direct feuern, oder durch offene Dampfeinströmung, oder endlich durch indirecten Dampf erhitzen. Zuweilen wird auch überhitzter Dampf angewendet. Die Austreibung des Ammoniaks durch bloßes Kochen, ohne Benutzung der fühlbaren und latenten Wärme der entwickelten Dämpfe, verbraucht sehr viel Zeit und Brennstoff. Daher wird jene Wärme bei allen neueren Apparaten zu der Vorwärmung von frischem Gaswasser und zum Austreiben der flüchtigen Ammoniaksalze benutzt, wobei zugleich das Gas vom Wasserdampf durch Dephlegmation befreit wird. Die Extraanschaffungskosten eines richtig construirten Apparates werden bald durch eine sehr große Brennstoffersparniß heimgebracht. Man hat eine außerordentlich große Anzahl von Typen von Apparaten für diesen Zweck ersonnen, von denen einige weiter unten beschrieben werden sollen; das allgemeine Princip ist immer dasselbe wie bei der Rectification von Weingeist oder leichten Theerölen (S. 397 ff.).

Die beste Erhitzungsart für Ammoniakblasen ist durch folgende, im Fabrikmaßstabe ausgeführte Versuche von Tidy ausgemittelt worden. Eine Menge von 7000 Gallonen Gaswasser brauchte

	Stunden	Procent der theoretischen Ausbeute
Bei Erhitzung durch freies Feuer . .	22	90
„ „ „ indirecten Dampf .	18	92
„ „ „ directen Dampf .	14	98,5

[1]) Abbildung u. Beschreibung Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 483.

Dies beweist, daß die beste Erhitzungsweise die durch direct in die Flüssigkeit eingeblasenen Dampf ist, ohne Zweifel, weil dessen Wärme in dieser Art am unmittelbarsten ausgenutzt wird, und vielleicht noch mehr, weil der Dampf das Ammoniak mechanisch mit fortreißt.

Sicherheitsventile.

Alle Ammoniakblasen, welche ohne Kalk arbeiten, sollten mit Sicherheitsventilen versehen sein — eine nicht selten unterlassene Vorsichtsmaßregel. Die Gasabführungsröhren verstopfen sich leicht durch kohlensaures Ammoniak, was gefährliche Explosionen herbeiführen kann. Von solchen berichten Seibel[1]) und W. Smith[2]). Diese Gefahr wird durch Anbringung eines Sicherheitsventils auf der Blase vermieden.

Absorption der Dämpfe in Schwefelsäure.

Der hierfür bestimmte Sättigungsapparat muß so construirt sein, daß auf der einen Seite kein Ammoniak der Absorption entgeht, und andererseits die in Freiheit gesetzten Gase (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) den Arbeitern in der Nachbarschaft nicht schädlich werden. Bei der Beschreibung einer Anzahl von Einzelapparaten werden wir verschiedenen Constructionen von Sättigungsgefäßen begegnen, und erwähnen hier nur die allgemeinen dabei zu beobachtenden Principien.

Bei einer Art von Apparaten wird das, mehr oder weniger durch Dephlegmation entwässerte Gas in verdünnter Schwefelsäure condensirt, so daß sich während der Saturation kein Salz ausscheidet; die entstandene Lösung wird durch Ruhe geklärt und dann bis zur Krystallisation verdampft, meist in Bleipfannen mit Dampfschlange, wobei ein unangenehmer Geruch entsteht. Die Mutterlauge wird zur Verdünnung einer frischen Menge Schwefelsäure benutzt. Bei einer anderen Art von Sättigungsapparat werden die Ammoniakdämpfe in ziemlich concentrirter Schwefelsäure, etwa von 1,7, absorbirt, in welchem Falle das schwefelsaure Ammoniak sich im festen Zustande in dem Saturator ausscheidet und von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. Eine neue Menge von Säure wird unaufhörlich in dünnem Strahle einlaufen gelassen, so daß das Sättigungsgefäß stets etwa bis zu demselben Niveau gefüllt bleibt. Das zweite Verfahren hat den Vortheil, continuirlich zu sein und alle Eindampfungskosten zu ersparen, aber den Nachtheil, daß die Flüssigkeit sich nicht klären kann und das Salz nicht so rein wie bei dem ersten Verfahren herauskommt.

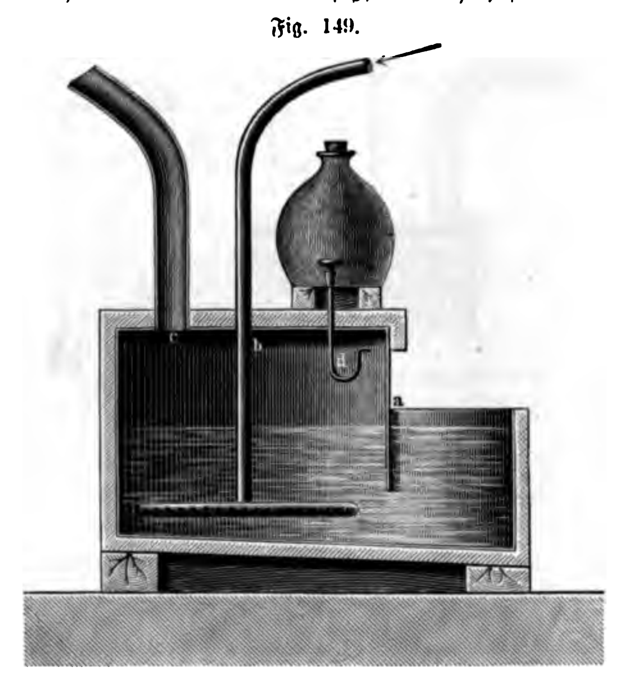
Die Form der Sättigungsgefäße zeigt folgende Hauptvarietäten. Die für verdünnte Säure bestimmte Form ist die eines geschlossenen, mit Blei ausgeschlagenen Gefäßes, welches zum Theil mit Schwefelsäure von 1,4 bis 1,5 speci-

[1]) Hofmann's Bericht von der Wiener Ausst. I, S. 96. [2]) Priv.-Mittheil.

fischem Gewicht gefüllt ist; die Ammoniakdämpfe treten durch ein Rohr am Boden ein, welches sich verzweigt und mit vielen Löchern versehen ist. Die durch die Zersetzung in Freiheit gesetzten Gase, gemengt mit einer großen Menge von durch die Reactionswärme gebildeten Wasserdampf, werden durch ein Rohr am Obertheil des Gefäßes abgeleitet und nach verschiedenen, später zu beschreibenden, Verfahren behandelt. Man läßt die Ammoniakdämpfe so lange einströmen, bis ein mittelst eines Probirhahns gezogenes Muster zeigt, daß die Säure genügend gesättigt ist. Am besten läßt man ein wenig Säure im Ueberschuß, weil dann die Lösung beim Eindampfen in Bleipfannen mit Dampfschlange weißes Sulfat giebt.

Bei concentrirterer Säure wird eine andere Form des Saturators gewählt, nämlich ein nicht vollkommen bedecktes Gefäß, in welches, so wie die Säure sich

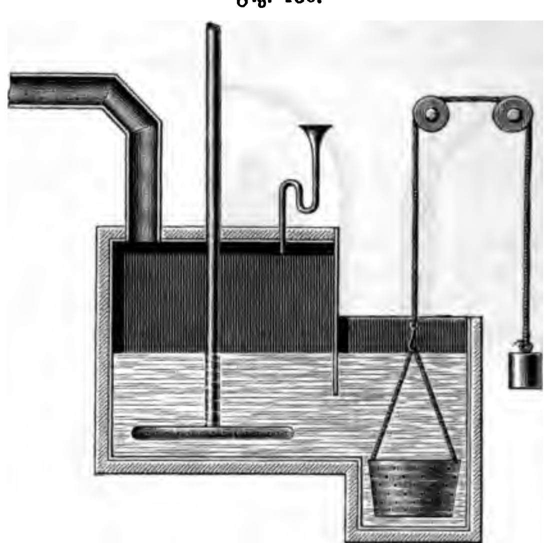
Fig. 149.



sättigt, mehr Säure einfließt, entweder continuirlich oder absatzweise. Die entweichenden, mit Wasserdampf gemengten Gase werden aus dem bedeckten Theile des Gefäßes durch einen Kamin, Ventilator oder Injector abgesaugt, welcher stark genug wirken muß, um kein Gas aus dem offenen Theile des Gefäßes entweichen zu lassen. Wenn die Lösung sich mit schwefelsaurem Ammoniak übersättigt hat, so krystallisirt dieses Salz aus, trotz der Hitze. Manchmal läßt man dies fortgehen, bis der Brei zu dick wird, worauf der ganze Inhalt des Gefäßes vermittelst eines Bodenhahnes in einen Kühler abgelassen wird, aus dem man nach beendigter Krystallisation die Mutterlauge wieder in das Sättigungsgefäß zurück pumpt oder schöpft. In anderen Fällen schöpft (soggt) man das Salz aus dem Saturator während der Operation selbst aus. Dies geschieht in dem in Fig. 149 gezeigten

Apparate, bestehend aus einem hölzernen, mit Blei gefütterten und durch die in die Säure eintauchende Bleitafel *a* in zwei Abtheilungen getheilten Bleikasten. Die äußere Abtheilung ist niedriger und oben offen; der Boden neigt sich nach dieser Seite hin. Die andere Abtheilung ist durch einen Deckel geschlossen, durch den das die Ammoniakdämpfe einlassende Rohr *b*, das Gasabführungsrohr *c* und das Säurerohr *d* durchtreten. Das während der Operation ausfallende Salz wird nach dem offenen Ende hin gezogen und von Zeit zu Zeit mittelst eines durchbrochenen Löffels ausgekellt. Die beste Form ist die in Fig. 150 gezeigte, wobei der Boden der offenen Abtheilung vertieft ist und von einem Seiher ein-

Fig. 150.



genommen wird; das aus der geschlossenen Abtheilung herausgezogene Ammoniaksalz fällt in diesen Seiher, den man von Zeit zu Zeit heraushebt und entleert.

W. Arrol und J. Meikle (E. P. Nr. 12174, 1884) haben sich diese, den Praktikern längst bekannte und schon in meinem Werke von 1867 (S. 147) gezeichnete Anordnung patentiren lassen, mit der einzigen Neuerung, daß ihr Saturator nicht aus Blei, sondern aus Kupfer ist, was ihnen wohl Niemand abstehlen wird.

Nach Watson Smith (Priv.-Mitth.) ist Folgendes die beste Arbeitsweise, um völlig weißes Sulfat zu erzeugen. Man bringt in die Vorlage Schwefelsäure, welche bis zu dem passenden Grade verdünnt ist (etwa 1,4 specif. Gew.), und läßt dann so lange Ammoniak durchgehen, bis ein schwacher Geruch danach auftritt. Der Ueberschuß wird durch ein wenig Schwefelsäure weggenommen und dann sofort das ausgeschiedene Sulfat so schnell als möglich ausgeschöpft, worauf man wieder von vorn anfängt. Wenn man dagegen die Säure allmälig zulaufen und das Gas längere Zeit durchstreichen läßt, wird das sich ausscheidende Sulfat schwarz; ebenso, wenn man im ersten Falle, nachdem die Sättigung der Flüssig-

keit mit Ammoniak sich durch dessen Geruch zu erkennen gegeben hat, eine frische Menge Säure zulaufen und neues Gas eintreten läßt, ohne das Sulfat auszuschöpfen. Letzteres geschieht mit einer Schöpfkelle aus verzinntem Eisenblech mit vielen kleinen Löchern; das Sulfat wird auf einen ausgebleiten Abtropfkasten geworfen, von dem die Mutterlaugen immer wieder in das Sättigungsgefäß zurücklaufen. Das Princip dieser Arbeitsweise ist also: das Sulfat sofort nach dem Absetzen und aus ziemlich sauren Laugen auszuschöpfen.

Man darf bei discontinuirlicher Saturation nicht übersehen, daß Lösungen von Ammoniaksalzen beim Kochen etwas freies Ammoniak ausgeben. Daher kann die schon fast vollständig gesättigte, sehr heiße Säure das Ammoniak nicht vollständig zurückhalten, namentlich wenn die Gasblasen etwas groß sind. Aus diesem Grunde sollte man die Berührungspunkte vervielfältigen und das Gasrohr nicht zu wenig in die Säure eintreten lassen. Bei sehr großen Apparaten würde man am besten zwei Saturationskästen hinter einander anwenden, von denen der obere mit frischer Säure gefüllt ist; das Gas streicht erst durch den unteren Kasten, wo es fast allen Ammoniak abgiebt, während der Rest in dem oberen Kasten absorbirt wird. Wenn man den Inhalt des unteren Kastens abgelassen hat, läßt man denjenigen des oberen Kastens in den unteren laufen, und beschickt den oberen mit frischer Säure.

In England zieht man fast allgemein für den vorliegenden Zweck Schwefelsäure aus sicilianischem Schwefel vor, um die Verunreinigung des Sulfats mit Eisen und Arsen, welches dasselbe mißfarbig macht, zu verhindern. Die Verwendung von gewöhnlicher Schwefelsäure aus Schwefelkies soll nach F. C. Hills möglich sein, wenn man dafür sorgt, daß die Säure mit einem Ueberschuß von Ammoniak zusammenkommt, um das Eisen und Arsen (?) zu fällen; natürlich muß dieser Ueberschuß in einem anderen Gefäße absorbirt werden, wofür das Patent Einrichtungen angiebt.

In Deutschland wendet man überhaupt nur die Schwefelsäure aus Kiesen an, erhält aber auch nur ein graues Ammonsulfat, welches indessen für Düngzwecke gerade so gut wie das weiße ist. Nur die Säure aus spanischen Kiesen (welche in England fast allgemein für andere Zwecke verwendet wird) sucht man zu vermeiden, da in Folge von deren Arsengehalt das Salz grüngelb ausfällt. Uebrigens kommt auch in England viel graues, mit Pyrit-Schwefelsäure fabricirtes, Sulfat in den Handel.

Manche deutsche Fabrikanten machen weißes Sulfat aus stark arsenhaltiger Säure, indem sie das Schwefelarsen aus dem offenen Theile des Saturationsgefäßes abschöpfen. W. A. Meadows (B. P. Nr. 5520, 1884) setzt etwas Theer, Pech, Oel, Fett u. dergl. zu und arbeitet nicht unter 38°. In diesem Falle bildet sich oben ein Schaum, welcher das Arsen und Eisen der Schwefelsäure umhüllt und dessen Entfernung begünstigt. Das amerikanische Patent von Fales (Nr. 318972) bezieht sich auf dieselbe Erfindung. Ein weit besseres Verfahren, welches in einer holländischen Fabrik schon seit einer Reihe von Jahren mit Erfolg ausgeübt wird, ist folgendes. Man verwendet gewöhnliche Pyritsäure von 60° B. und setzt dazu eine gewisse Menge Theer-Reinigungssäure (S. 382). Sowie die Säure durch das herüberkommende Ammoniak gesättigt

wird, scheiden sich die theerigen Substanzen aus und steigen als Schaum an die Oberfläche, wobei sie das zu gleicher Zeit aus der Pyritsäure gebildete Schwefelarsen mitreißen und einhüllen. Der Schaum wird sorgfältig entfernt und hernach das Sulfat vollkommen rein ausgeschöpft, wie man sich aus der auf Lager befindlichen Menge desselben überzeugen konnte. Somit wird die Reinigungssäure, welche früher eine unerträgliche Belästigung war, nicht nur auf ihre Säure verwerthet, sondern auch ihre theerigen Verunreinigungen zu Nutze gemacht. Ein ähnliches, aber complicirteres Verfahren ist auf S. 383 beschrieben worden.

Das Vorurtheil gegen Säure aus Schwefelkies scheint auch in England nachzulassen. Wenigstens sagte man mir in einer der größten dortigen Fabriken, daß man diese Säure ebenso gut wie die aus Rohschwefel anwende; das Sulfat von der ersteren sei etwas mißfarbig, erziele aber ganz denselben Preis wie dasjenige aus Rohschwefelsäure.

Schwefelsäure in zerstäubter Form wird von Neumayer und Weilstein zur Ammoniakabsorption angewendet (vergl. S. 490).

Schweflige Säure wird zur Ammoniakabsorption verwendet in der Absicht, das Sulfit durch den Luftsauerstoff theilweise oder ganz in Sulfat umzuwandeln, zuerst von Laming im Jahre 1852; dann von G. E. Davis[1]; von Abbie zur Absorption des Ammoniaks aus Hohofen-Gichtgasen (S. 486); von Young (s. u.); von Mc. Dougall (E. P. Nr. 15496, 1884), welcher Röstgase von Schwefel- oder Kiesöfen in ein gewöhnliches Saturationsgefäß einleitet und das auskrystallisirende Sulfit zu Sulfat oxydirt. Die Mutterlauge, welche gleichfalls Sulfit enthält, wird zum Waschen von Leuchtgas verwendet, wobei sie Ammoniak absorbirt und den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zersetzt.

Kieserit (natürliches Staßfurter Magnesiumsulfat) wird von Kelly und Weigel (E. P. Nr. 8680, 1884) in folgender Weise angewendet. Eine gemischte Lösung von Kieserit und Kochsalz wird abgekühlt, worauf Glaubersalz auskrystallisirt. Dieses wird mit Ammoniak und Kohlensäure behandelt, das entstehende Natriumbicarbonat durch Filtration getrennt und aus der Mutterlauge Ammoniumsulfat gewonnen. Selbstredend gehört dieses Verfahren mehr in die Sodafabrikation; ebenso dasjenige von Gerlach[2], welches sich auf die Zersetzung von concentrirtem Gaswasser durch Kochsalz, schwefelsaures oder salpetersaures Natron vermittelst eines Kohlensäurestromes gründet, wobei Natriumbicarbonat niederfällt und die entsprechenden Ammoniaksalze in Lösung bleiben. Praktische Anwendung hat dieses Verfahren nicht gefunden.

Der Rückstand in der Destillation von Ammoniakwasser mit Kalk wird fast immer weggeworfen, und ist zuweilen, wie wir sehen werden, eine Quelle von Belästigungen. Man hat vorgeschlagen, ihn zur Gewinnung des im Gaswasser enthaltenen Ferrocyanürs zu benutzen, indem man ihn mit Säure niederschlägt, wobei Berlinerblau ausfällt (H. Bower, E. P. Nr. 2918,

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1883, p. 511. [2]) Dingl. Journ. 223, 82.

1882). Derselbe Erfinder schreibt vor, das Cyanür im rohen Gaswasser in Ferrocyanür zu verwandeln, ehe man mit Kalk destillirt — eine ziemlich unnöthige Vorsichtsmaßregel, da die sehr kleine ursprünglich vorhandene Menge von Cyanammonium vermuthlich in den Gefäßen und sonst genügend Eisen zur Verwandlung in Ferrocyanammonium vorfinden wird, dessen geringe Menge übrigens seine Verwerthung gewöhnlich kaum lohnend machen wird.

Es ist indessen viel mehr Ferrocyanür in der gebrauchten Gasreinigungsmasse. Man kann dasselbe nicht ganz leicht durch Auflösen von Aetzkali gewinnen, da man zu viel Kali braucht und zu viel Schwefel gleichzeitig in Lösung geht. Hempel und Sternberg (D. R.-P. Nr. 33 936) behandeln die Masse nach vorgängigem Auswaschen der Ammoniaksalze mit 10- bis 12 proc. Salmiakgeist. Dieser löst das Berlinerblau zu Ammoniumeisencyanür, ohne auf den Schwefel zu wirken. Aus der Lösung kann man das Berlinerblau durch Säure niederschlagen; oder man destillirt mit Kalk, um das Ammoniak zu gewinnen, und wandelt das Ferrocyancalcium durch Pottasche in Ferrocyankalium um.

Kunheim und Zimmermann (D. R.-P. Nr. 26884) entschwefeln die Reinigungsmasse wie gewöhnlich, entfernen die Ammoniaksalze durch Auslaugen, trocknen den Rückstand an der Luft, mischen ihn mit trockenem, gepulvertem Aetzkalk und erhitzen auf 40 bis 100°, um das „unlösliche" Ammoniak zu entfernen. Das Product giebt beim Auslaugen mit Wasser eine ammoniakalische Lösung von Ferrocyancalcium, die man sorgfältig neutralisirt und zum Kochen erhitzt, worauf unlösliches Ferrocyancalcium-Ammonium niederfällt, dessen weitere Verarbeitung zu Berlinerblau oder Blutlaugensalz in dem Patente beschrieben ist.

Die Abdampfpfannen für schwefelsaures Ammoniak werden meist aus Blei gemacht und durch bleierne Dampfschlangen geheizt, weil die Lösung beim Kochen in Eisen dasselbe unter Ammoniakabgabe stark angreift. Nach P. S. Brown (E. P. Nr. 804, 1875) soll man doch eiserne Pfannen anwenden, dieselben aber dadurch schützen, daß die Lösung stets etwas alkalisch gehalten wird.

Verhütung einer Belästigung durch schädliche Gase und Abgangsflüssigkeiten.

Schlecht geführte Ammoniakfabriken sind eine Quelle großer Belästigung für ihre Nachbarschaft, namentlich in Folge der beim Sättigungsprocesse entweichenden übelriechenden Gase. Die Gase bestehen aus Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, zuweilen etwas Blausäure, kleinen, aber sehr fühlbaren Mengen von Kohlenwasserstoffen, vielleicht auch von geschwefelten organischen Verbindungen, alles gemengt mit viel Wasserdampf.

Wenn dieses Gasgemenge frei in die Luft ausströmen dürfte, so wäre dies ein unerträgliches Aergerniß. Es ist schlimm genug, wenn nur ein wenig davon außerhalb der Fabrikgrenzen gelangt. Der Geruch läßt sich auf beinahe einen Kilometer Entfernung spüren. Die Quelle des Gestankes ist stets leicht aufzu-

finden, da derselbe ein ganz charakteristischer ist und das Publikum hat meist eine ganz besondere Angst davor. Dr. Ballard, der Amts-Experte der englischen Regierung, sagt in seinem Berichte von 1878, S. 131, hierüber:

„Die Aerzte lassen sich gewöhnlich leicht herbei, zu bezeugen, daß dieser Geruch der Gesundheit schädlich sei, indem sie vermuthlich die Wirkungen auf die den mit Luft verdünnten Gasen ausgesetzten Personen der giftigen Wirkung des Schwefelwasserstoffes zuschreiben. Das Laien-Publikum glaubt sogar leicht, daß eine nur wenig dadurch verunreinigte Atmosphäre lebensgefährlich sei. Es ist sicher, daß bei vielen Personen, welche den verdünnten Effluvien von Ammoniakfabriken ausgesetzt sind, ein Gefühl von Niedergeschlagenheit, Kopfweh, Appetitverlust, Uebelkeit, Erbrechen und zuweilen etwas Athembeschwerden auftreten."

Folgendes sind die wichtigsten Quellen der Belästigung durch derartige Fabriken:

1. Die Ankunft, Translocation oder Aufbewahrung des Gaswassers. Man kann diese Operationen unschädlich machen, indem man das Gaswasser direct durch Röhren aus der Gasfabrik zuleitet, wo diese in mäßiger Entfernung von der Ammoniakfabrik liegt. Ballard empfiehlt unterirdische Röhren; aber ich würde entschieden, wo es angeht, oberirdische Röhren vorziehen, da die ersteren leicht lange Zeit unentdeckt lecken können. Wo man das Gaswasser auf weitere Entfernungen transportiren muß, wendet man Gefäßwagen oder Boote an, genau wie die für den Transport von Theer dienenden, mit denselben Vorsichtsmaßregeln. Von der Gasfabrik zu dem Einladeplatze sollte eine Rohrleitung führen; der Wagen oder das Boot sollten nicht nur oberflächlich mit losen Brettern, sondern dicht schließend bedeckt sein. Der Theer oder das Gaswasser sollten durch eine geschlossene Leitung einfließen und, um allen Gestank zu vermeiden, sollte die aus dem Transportbehälter beim Füllen entweichende Luft durch einen mit Eisenoxydhydrat auf Horden bedeckten Kasten streichen. Transportbehälter sollten von einem hochgelegenen Vorrathsbehälter vermittelst eines in ihr Mannloch eingeführten Schlauches ohne Luftzutritt gefüllt werden; das Mannloch wird dann durch einen dicht niederzuschraubenden Deckel verschlossen. Bei der Ankunft in der Ammoniakfabrik sollte das Gaswasser unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln in das Reservoir eingelassen oder eingepumpt werden, wobei die entweichende Luft wieder durch einen kleinen Eisenoxyd-Reiniger geht.

2. Lecke in den Apparaten, durch welche übelriechende Gase entweichen, kommen namentlich an den Winkeln und Ecken der Zwischenwand in den Saturationskästen, bei nicht genügend dicht festgemachten Deckeln, bei ungenügendem hydraulischem Abschluß der Deckel u. s. w. vor. Etwas der Art sollte natürlich in einigermaßen sorgfältig geleiteten Fabriken sofort entdeckt und abgestellt werden.

3. Die Abwässer von den Blasen können zu Klagen Veranlassung geben. Man läßt sie meist noch heiß ablaufen, wobei die geringe Ammoniakmenge, welche sie noch enthalten, entweicht und der Nachbarschaft bemerklich wird. Die naheliegende Abhülfe dafür ist die, die Lauge ganz zu erschöpfen, was bei guter Arbeit bis auf 0,002 Proc. NH_3 geschehen kann. Die warmen Abwässer sollten nicht durch einen offenen Canal, sondern durch ein Rohr fließen und jedenfalls

vor Einmündung in einen öffentlichen Wasserlauf oder Canal durch ein Klärgefäß gehen, sowohl um die festen Stoffe absetzen zu lassen, als auch um die Flüssigkeit abkühlen zu lassen, ehe sie in mit Häusern zusammenhängende Canäle oder in Fische führende Gewässer gelangt. Der Klärbehälter sollte bedeckt und nur mit einer Luftröhre von solcher Höhe versehen sein, daß sich die darin aufsteigenden Dämpfe wieder condensiren. Der Kalkschlamm, welcher stets viel Schwefelcalcium enthält, sollte unbedingt nie in öffentliche Canäle oder Wasserläufe gelangen, wo er jedenfalls Schwefelwasserstoff abgeben würde. Auch ohne dies kann er bei dem Ausräumen und beim Stürzen auf die Halde Gestank verbreiten. Man muß ihn daher so schnell als möglich und mit allen möglichen Vorsichtsmaßregeln gegen unnöthigen Luftzutritt ausräumen, während des Transportes zudecken und beim Abladen an einem Orte, wo der Gestank wahrnehmbar sein könnte, sofort mit Erde bedecken, welche darauf festgeschlagen wird. Wo dies nicht angeht, muß man große Gruben ausheben, die man, wenn sie beinahe ganz mit Kalkschlamm angefüllt sind, wieder mit Erde auffüllt. Aber hierbei muß man dann Sorge tragen, daß keine bösartigen Abwässer in solchen Gruben entstehen.

Zuweilen wird man den Kalkschlamm durch Mischen oder Mahlen mit ein wenig frischem Kalk und viel Kohlenasche u. dergl. verwerthen können; es entsteht dann ein gut bindender, etwas hydraulischer Mörtel.

Selbst wenn die Abwässer vollständig geklärt und frei von Ammoniak sind, widersetzen sich oft die Behörden und das Publikum ihrer Entleerung in öffentliche Wasserläufe auf Grund der theerigen Verunreinigungen, welche ihnen eine braune Farbe und einen gewissen Geruch ertheilen, oder wegen des Gehaltes an Rhodancalcium etc. Zuweilen wird auch ein solcher Widerspruch auf ganz unvernünftigen Gründen, wie der Anwesenheit des völlig unschädlichen Chlorcalciums, oder der nie vorhandenen Anwesenheit von Cyankalium u. dergl., basirt. Die Anwesenheit von theerigen Substanzen ist jedenfalls keineswegs angenehm, und verhindert zuweilen auch die Klärung der Flüssigkeit. In solchen Fällen kann man sich, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, fast immer dadurch helfen, daß man in der Flüssigkeit einen Niederschlag von Thonerde- oder Eisenoxydhydrat hervorbringt, welcher die theerigen Substanzen und andere Verunreinigungen mit zu Boden reißt und eine fast farblose und ganz unschädliche Flüssigkeit hinterläßt. Einen solchen Niederschlag erhält man durch Zusatz einer genügenden Menge von schwefelsaurer Thonerde oder noch besser von Eisenvitriol, schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid, und einer eben hinreichenden Menge von Kalk, um die Thonerde oder das Eisenoxyd niederzuschlagen.

J. König[1]) giebt als Zusammensetzung eines „mit Kalkmilch abgekochten Gaswassers", d. h. jedenfalls eines nicht geklärten Gaswasser-Destillations-Rückstandes, folgende Zusammensetzung pro 1 Liter:

---

[1]) Die Verunreinigung der Gewässer. Gekrönte Preisschrift. Berlin 1887, S. 354. — In diesem in vieler Hinsicht ausgezeichneten Werke bezeugen die Abschnitte über Gaswasser, Theer, Sodafabrikation u. a. eine unvollkommene Bekanntschaft mit der neueren technischen Literatur.

	g
Abdampfrückstand	20,4230
Darin:	
Rhodancalcium	2,3282
Schwefelcalcium	2,5633
Unterschwefligsaures Calcium	1,0913
Schwefelsaures Calcium	0,5785
Durch Aether ausziehbare, phenolartige Stoffe	0,6080
Kalk	6,4481
Sonstige Stoffe, Hydratwasser, Phenol ꝛc., zum Theil in Verbindung mit Kalk	6,8056

König erklärt, daß dieses Abfallwasser vorwiegend durch seinen Gehalt an Schwefel= und Rhodanverbindungen, sowie an Carbolsäure durchaus schädlich für Thiere und Pflanzen sei und daher dessen Ablassung in öffentliche Wasserläufe nicht gestattet werden könne. Er giebt dann Daten über die schädlichen Wirkungen der Carbolsäure, aber da seine Analyse durchaus keinen Anhalt darüber giebt, ob mehr als Spuren von Carbolsäure vorhanden waren (denn der Aether zieht eben sehr viel mehr als „phenolartige" Stoffe aus), so kann man hiernach keine brauchbaren Schlüsse über das Maß der Schädlichkeit des betreffenden Abwassers gründen. Unbezweifelt ist auch sonst die Schädlichkeit der Schwefelverbindungen, sowie namentlich die der Rhodanverbindungen, über welche König eine größere Anzahl von eigenen und anderweitigen Versuchen anführt, welche beweisen, daß schon sehr geringe Mengen von Rhodanammonium (über Rhodancalcium sagt er nichts) giftig für die Pflanzen sind, daß es sich aber unter Umständen im Boden ziemlich rasch zersetzt (a. a. O., S. 355 bis 362). Die von ihm angeführten Versuche von Weigelt (a. a. O., S. 362 bis 364) erstrecken sich auf Cyankalium, Rhodanammonium, Carbolsäure und „Theer"; von diesen kommt Cyankalium sicher im Destillations=Abwasser nie vor, ebensowenig Rhodanammonium (allerdings Rhodancalcium); Carbolsäure ist nicht sicher nachgewiesen (wird vielmehr, soweit sie im ursprünglichen Gaswasser vorkam, jedenfalls fast ganz als Kalkverbindung in dem Schlamme bleiben) und „Theer" als Bestandtheil solcher Wässer kann doch nur in minimalen Spuren angenommen werden. Es ist befremdlich, daß man nur mit diesen hypothetischen und zum Theil gar nicht vorhandenen Bestandtheilen, statt mit wirklichen Destillationsabgängen, Versuche über deren schädliche Einwirkung auf Thier= und Pflanzenleben angestellt hat. Uebrigens fand Weigelt das Rhodanammonium in einer Concentration von 0,1 g auf 1 Liter ganz unschädlich für Forellen. Auch für Pflanzen ist es noch nicht erwiesen, daß Rhodancalcium ein gleiches Maß der Schädlichkeit wie Rhodanammonium hat (vergl. später bei der Prüfung des schwefelsauren Ammoniaks).

König bemerkt ganz richtig (S. 365), daß das Abwasser in den meisten Fällen den natürlichen Wasserläufen zugeführt werden dürfte und sagt darüber: „Geschieht die Zuführung je nach der Menge des Wassers in den es aufnehmenden Bach oder Fluß in einer stetig langsamen Weise, so daß sich in dem vermischten Bach= und Flußwasser nicht mehr mit Sicherheit qualitativ Rhodan und Phenol nachweisen läßt, so dürfte gegen die Einführung in die natürlichen Wasserläufe

nichts zu erinnern sein [1]). Ist eine derartige Gelegenheit nicht vorhanden, so kann man das abgekochte Gaswasser nur dadurch beseitigen oder unschädlich machen, daß man es entweder in cementirten und bedeckten Gruben, deren Abzüge mit einem Schornstein in Verbindung stehen, eintrocknen, oder durch Torf, Sägespäne, verbrannte Lohe ꝛc. aufsaugen läßt, letztere Masse trocknet, preßt und als Brennmaterial benutzt." — Jeder Techniker wird sofort sehen, daß diese letzteren Vorschläge nicht durchführbar sind. Man kann nicht erwarten, daß eine Flüssigkeit, wie das Abwasser der Gaswasser-Destillation, in „cementirten und bedeckten Gruben" überhaupt „eintrocknen" wird; aber auch die Idee, das Wasser durch poröse Mittel aufzusaugen, letztere zu trocknen und dann als Brennmaterial zu benutzen, wäre nur bei einem ganz minimalen Betriebe irgend ausführbar, und ist unbrauchbar für eigentliche Fabrikationsverhältnisse.

Wo man die Rhodansalze aus dem Gaswasser technisch gewinnt (siehe den betreffenden Abschnitt gegen den Schluß dieses Werkes), wird sicher jeder vernünftige Vorwurf aus dieser Quelle völlig ausgeschlossen sein.

Da die Beseitigung von Einwürfen aus dieser Quelle an manchen Orten eine Lebensfrage für Ammoniakfabriken sein kann, so möchte ich hier eine genauere Beschreibung der mechanischen Einrichtung zur Reinigung von Abfallwässern geben, welche schon seit langer Zeit in der zu der Krupp'schen Gußstahlfabrik in Essen gehörigen Arbeiterstadt mit allem Erfolge thätig gewesen ist, und deren Mittheilung ich der Güte des Herrn Dr. Salomon, Chemiker in jener Fabrik, verdanke. Die Einrichtung wird dort zur Reinigung von häuslichen Spülwässern angewendet, aber paßt fast vollständig auch auf die Behandlung der Abwässer von Ammoniakfabriken, Färbereien und vielen anderen Fabriken.

Der Reinigungsproceß gründet sich auf die Thatsache, daß alle im Wasser mechanisch suspendirten, und ein großer Theil der in Lösung befindlichen, aber jedenfalls, im Falle von Spüljauche, der leicht zersetzlichen Substanzen durch einen verhältnißmäßig kleinen Zusatz von Kalk und Eisenvitriol niedergeschlagen, resp. zersetzt werden. Es ist durchaus nöthig, daß der Kalk, als das wichtigste Agens, seine Arbeit zuerst allein thut, und erst, nachdem er seine zersetzende Wirkung vollständig ausgeübt hat, der Eisenvitriol zugefügt wird (dies paßt natürlich speciell auf Spüljauche, nicht auf die schon kalkhaltigen Ammoniakabwässer).

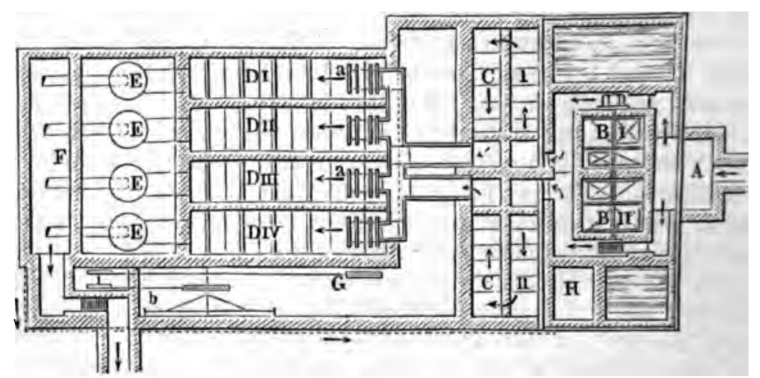
Die Kläranlage ist durch Fig. 151 bis 153 (a. f. S.) versinnlicht, welche sie im Grundriß, Längsschnitt und Querschnitt zeigen. Sie besteht aus dem Schlammfang *A*; dem Vertheilungsapparate für Chemikalien *B*; den Absitzgefäßen *CC* für die mit Kalk gesättigte Flüssigkeit; den Behältern *DD* zur Behandlung mit Eisenvitriol; den Schlammfängen *EE* zur Zurückhaltung von noch suspendirten flockigen Rückständen; dem Ablaufcanal *F*; dem Schlammablaß und Sammelbassin *G*; dem Wassersammelbehälter *H*.

Der Schlammfang *A* nimmt das zu reinigende Wasser zuerst auf, und sollen darin zunächst die schweren Senkstoffe und auf dem Wasser schwimmende Gegenstände zurückgehalten werden. Durch die beiden Seitencanäle wird das Wasser den Vertheilungsapparaten *B* I und *B* II für die Chemikalien zugeführt, welche

[1]) Das fehlte auch noch, es selbst dann untersagen zu wollen! G. L.

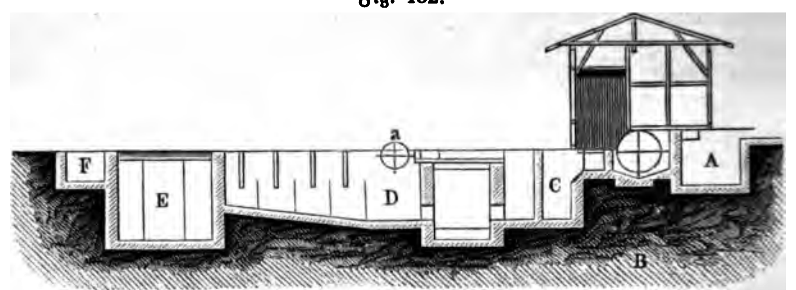
doppelt vorhanden sind, um eine Auswechselung zu ermöglichen. Der Verthei-lungsapparat besteht aus einem kleinen oberschlächtigen Wasserrade, an dessen

Fig. 151.



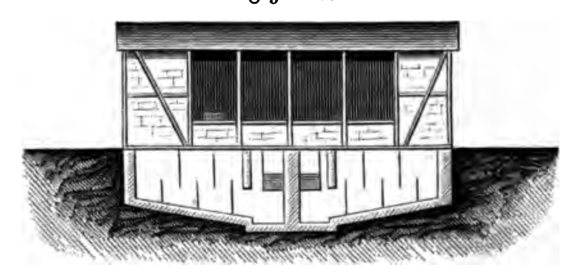
verlängerter Axe zwei Kreuze mit Schöpfgefäßen und je einem Rührer angebracht sind, die in die beiden Behälter für Kalk und Eisenvitriol eintauchen. Durch

Fig. 152.



das zufließende Schmutzwasser wird das Rad in Bewegung gesetzt; es wird je nach dem Zufluß schneller oder langsamer umlaufen, und daher auch durch die

Fig. 153.



seitlich ausgießenden Schöpfgefäße dem zu reinigenden Wasser mehr oder weniger Chemikalien zuführen. Diese Zuführung ist also eine selbstthätige und erfordert nur zeitweise Auffüllung der Behälter mit Kalk und Eisenvitriollösung. Durch

Versuche läßt sich leicht die erforderliche Anzahl und Größe der Schöpfgefäße ermitteln, um den richtigen Zusatz von Chemikalien zu erreichen. Der Kalk fließt gleich unterhalb des Wasserrades in das Schmutzwasser aus, während der Eisenvitriol durch eine besondere Leitung in die Bassins *D* geht, um erst dort zu wirken.

Das mit Kalk versetzte Wasser tritt durch einen Canal in die beiden Behälter *CI* und *CII* (welche in duplo angebracht sind, um bei einer Reinigung den Betrieb nicht zu unterbrechen), nimmt seinen Lauf nach der Richtung der Pfeile und wird durch die eingesetzten Wehre und Schützen zur Ruhe gebracht, wodurch schon ein großer Theil der durch den Kalk gefällten Stoffe zum Niedersinken gebracht wird. Durch eine Vertheilungsrinne wird dann das mit Kalk gesättigte Wasser nach den vier Bassins *DI* bis *DIV* übergeleitet und bei seinem Eintritt mit Eisenvitriol versetzt. Hierdurch entsteht ein dickflockiger, dunkelgrüner Niederschlag von Eisenoxydulhydrat und Gyps, der im weiteren Verlaufe schnell zu Boden sinkt und alle vorhandenen Trübungen mit sich niederreißt (ebenso, wie ich gefunden habe, die theerigen Stoffe aus Ammoniak-Abwässern). Auch hier wird das Wasser durch Wehre zur Ruhe gebracht. Um aber die Flocken besser zurückzuhalten, sind hier statt der Schützen Torffilter angewendet. Ein kleines Rührwerk bewirkt die innige Vermengung der Eisenvitriollösung mit dem kalkhaltigen Wasser; die dazu nöthige Triebkraft kann entweder direct von den Vertheilungsapparaten entnommen werden, oder wird durch ein besonderes, von dem abfließenden, geklärten Wasser bewegtes Wasserrad geliefert; doch wird letzteres nur bei größerem Gefälle zu erreichen sein.

Da zur Rückhaltung und gänzlichen Ableitung der Flocken die Bassins *D* sehr langgestreckt gemacht werden müssen, so muß man bei ungenügender Länge derselben noch anders verfahren. Hierzu dient der selbstthätige Apparat *EE*, aus dem das Wasser in den Abflußcanal *F* ganz klar gelangt.

Zuweilen (besonders bei Spüljauche) wird es nöthig werden, dem Wasser den durch das Eisenoxydul entzogenen Sauerstoff wieder zuzuführen. Wenn das geklärte Wasser noch als Triebkraft benutzt werden kann, wie es Fig. 150 bei *b* andeutet, so wird die Lüftung des Wassers durch den Ueberfall über das Triebrad ausreichend sein; anderenfalls müßte man ein kleines Gradirwerk u. dergl. anbringen (was in unserem Falle unnöthig sein wird).

Die Beseitigung des Schlammes aus den Behältern *CC* und *DD* erfolgt abwechselnd und nach Bedürfniß, wobei die Wehre herausgenommen und die Verschlußöffnungen geöffnet werden. Der Schlamm gelangt dann mit genügendem Fall in den Abflußcanal und aus diesem in das Sammelbassin *G*, und wird aus diesem durch ein Schöpfrad oder Paternosterwerk entfernt, um auf passend construirten Filtern abzutrocknen. Man kann den Kalkniederschlag von *C* in den Eisenniederschlag in *D* gesondert auffangen und ersteren für Düngzwecke verwenden.

Die Kalkmilch und die Eisenvitriollösung sollen nicht mit Schmutzwasser, sondern mit klarem Wasser angestellt werden. Zu diesem Zwecke kann aus dem Canal *F* geklärtes Wasser nach dem Behälter *H* geleitet und von da nach Bedarf durch eine Pumpe entnommen werden.

Zur Bedienung einer Anlage für eine tägliche Wassermenge von 3000 cbm genügt ein Arbeiter, da die ganze Anlage selbstthätig ist. Die Einrichtungskosten einschließlich Schlammabtrocken-Bassins betragen ca. 15 000 Mk.

Es sei auch auf das dem Dr. Gerson in Hamburg patentirte Verfahren hingewiesen, wobei auf die Behandlung der Abwässer mit präcipitirenden Substanzen eine doppelte Filtration durch Torfgrus vermittelst eines anscheinend recht zweckmäßig construirten Apparates folgt. Eine Anzahl anderweitiger Einrichtungen für Reinigung von Schmutzwässern ist in dem oben (S. 529) erwähnten Werke von J. König beschrieben.

4. Behandlung der bei der Sättigung der Säure entweichenden übelriechenden Gase und Dämpfe. Diese geben die gewöhnlichste Veranlassung zu Klagen und haben, wie auch die Abwässer, öfters zu Schritten bei den Behörden und Gerichten geführt. Vor 1880 geschah wenig zu ihrer Beseitigung; aber das im Jahre 1881 in England erlassene Gesetz hat diese den Fabriken bestimmt auferlegt, und hat schon große Erfolge gehabt.

Zuweilen hält man es für genügend, diese Gase unmittelbar aus dem Saturator in einen hohen Kamin abzuführen. Besonders wenn man sie mit einer großen Menge von heißen Rauchgasen mischen kann, wird oft eine nennenswerthe Belästigung der Umgebung vermieden, wie es das Beispiel einiger Fabriken in Manchester mit Kaminen von 54 und 60 m Höhe zeigt. Wo das Gaswasser in den Gasfabriken selbst verarbeitet wird, entsteht hieraus nie eine Schwierigkeit, da die ungeheure Menge von hoch erhitzten Gasen, die von den Retortenfeuerungen kommen, mehr als genügt, um alle übelriechenden Ausdünstungen der Ammoniakverarbeitung zu verbrennen und zu verdünnen. Aber in anderen Fällen, wo kein hoher Kamin vorhanden oder die Wirkung eines solchen durch die Bodengestaltung aufgehoben ist, muß man mindestens eine vollständige Verbrennung der Gase zu erzielen suchen. Dies geschieht meist dadurch, daß man sie vermittelst eines Rohres aus dem Sättigungsgefäße in eine Dampfkesselfeuerung oder unter deren Rost, oder auch zuweilen in ein speciell dafür unterhaltenes Feuer führt. Dies kann von vornherein seinen Zweck nur erfüllen, wenn man das Feuer hinreichend heiß erhält, und nie zu weit herunter brennen läßt. Namentlich wenn man nicht Sorge trägt, die große Menge des beigemengten Wasserdampfes zu entfernen, so wird die Verbrennung der Gase nur unvollkommen eintreten oder selbst ganz vereitelt, indem der Dampf das Feuer auslöscht. Es sollte daher stets für passende Condensation des Wasserdampfes gesorgt werden. In einigen Fabriken setzt sich das Gasableitungsrohr in eine Schlange fort, welche durch einen mit Gaswasser oder Kesselspeisewasser gefüllten Behälter geht, und somit eine Vorwärmung dieses Wassers bewirkt. In Plymouth führt ein 20 cm-Rohr die Gase aus dem Saturator zuerst unter die Platten, auf denen das Sulfat getrocknet wird, und läuft dann noch oberirdisch 150 m lang, indem es an den Ausgangspunkt zurückkehrt und auf ca. 90 m dieser Länge vermittelst eines durchlöcherten Rohres von außen mit Wasser gekühlt wird. Zu Stampshaw wird das 20 cm-Gasrohr zuerst um das ganze Gebäude unter dem Dachgesims herumgeführt und geht dann in eine Schlange über. In Bradford wird besonders Sorgfalt auf Trocknung

der Gase verwendet, da man daselbst den Schwefelwasserstoff zur Schwefelsäurefabrikation verwendet. Die Gase treten zuerst in eine Kammer, bestehend aus einem alten Dampfkessel, durch welchen das zu den Coffey-Blasen gehende Dampfrohr in einer Röhre durchgeführt und mithin vorgewärmt wird; dann gehen sie in zwei eiserne Thürme mit inneren, an beiden Seiten abwechselnd geöffneten Scheidewänden, und zuletzt durch eine lange Reihe von mit einander durch Krümmer verbundenen Röhren, ganz in der Art eines Leuchtgas-Kühlsystems, wobei sie durch aus einem durchlöcherten Rohre strömendes Wasser von außen gekühlt werden. Auch durch Koksthürme kann man zuweilen genügende Abkühlung zur Condensation des Wasserdampfes erreichen; in manchen Fällen wird diese geradezu durch Einspritzen von kaltem Wasser erreicht. Weiter unten bei der Einzelbeschreibung einiger von mir besichtigter Werke werden wir noch andere Einrichtungen zur Kühlung des Gases und Condensation des Wassers kennen lernen. Das hierbei condensirte Wasser kann unter Umständen schon ein wenig Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten und dann in öffentlichen Canälen oder Wasserläufen selbst wiederum schädlich wirken. Man wird daher das Condensat am besten stets aus dem heißesten Theile des Apparates ablaufen lassen, wo es keine merkliche Menge von Schwefelwasserstoff enthalten kann.

Die Verbrennung der getrockneten Gase geschieht meist dadurch, daß man sie durch ein kleines Kohlenfeuer streichen läßt; die dabei aus dem H_2S entstehende schweflige Säure entweicht mit den Feuergasen oben aus dem Kamin. Zuweilen verbrennt man die Gase für sich, z. B. zu Old Ford, wo sie durch eine Oeffnung von 30 × 30 cm in eine kleine Ziegelkammer und von da in einen Chamotteziegelcanal von 4,5 m Länge, 75 cm Weite und 90 cm Höhe gehen, während Luft durch ein kleines Loch in einer Eisenplatte neben der Eintrittsöffnung des Gases, wo es entzündet wird, zugeführt wird. Wenn einmal die Kammern und der Canal rothglühend sind, so braucht man nicht zu besorgen, daß die Flamme durch einen Zufall ausgeht, ohne daß sich das Gas wieder entzündet. Die dabei ausgegebene Wärme wird dort zur Heizung von Dampfkesseln verwendet, welche seit 14 Jahren ohne Beschädigung durch die sauren Gase gehen sollen. Die viel schweflige Säure enthaltenden Verbrennungsproducte gehen in den Schornstein.

Chateau[1]) beschreibt den zu Arcueil angewendeten Apparat zur Desodorisation der bei der Ammoniumsulfatfabrikation entweichenden Gase. Diese werden mittelst eines Ventilators durch einen 5 m hohen Koksthurm gesaugt, in welchem eine Mischung von Eisenoxyd und Gyps vertheilt ist; über diese fließt beständig eine Lösung von Eisenvitriol. Hier wird Ammoniak und Kohlensäure zurückgehalten. Aus dem Ventilator austretend streichen die Gase über eine dünne Schicht Kampher (sic) und dann in einen von M. Perret construirten Verbrennungsofen. Die Roststäbe desselben sind nur 1 mm von einander entfernt und dabei so hoch, daß man sie mit ihrem tiefsten Theile in ein Wassergefäß tauchen lassen kann, wodurch sie abgekühlt werden und ihre Form stets erhalten bleibt. Das Gas tritt in dem engen Raum zwischen dem Wassergefäße und dem

[1]) Bull. Soc. Chim. 36, 195.

Roste ein. Auf diesem brennt Anthracitpulver, welches zum Theil durch den Gasstrom fortgerissen wird, aber doch vollständig verbrennt, weil das Gas durch Zickzackcanäle aus feuerfesten Fliesen streichen muß, die bald auf Weißgluth kommen. Bei dieser hohen Temperatur verbrennen Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Cyanverbindungen und alle anderen riechenden oder gefährlichen Gase ganz vollkommen, indem man hierfür wieder etwas Luft durch besondere Oeffnungen eintreten läßt. Die starke hierbei entwickelte Hitze wird zur Feuerung eines Dampfkessels benutzt. Der Apparat steht in regelmäßigem Betriebe und soll sehr gute Resultate ergeben. (Die schweflige Säure wird auch hier nicht unschädlich gemacht!)

Es ist eben nicht zu übersehen, daß die aus dem Schornstein entweichende schweflige Säure gleichfalls Schädigungen hervorrufen kann. Die Belästigung dadurch ist jedenfalls weit geringer als die, welche der unverbrannte Schwefelwasserstoff hervorbringen würde, kann aber doch zu Klagen Anlaß geben. Außerdem kann es vorkommen, daß die Verbrennung unvollkommen ist und noch unveränderter Schwefelwasserstoff mit entweicht.

Dies kann vermieden werden, wenn man entweder den Schwefelwasserstoff auf passendem Wege zur Absorption bringt, oder aber ihn verbrennt *und die schweflige Säure zur Schwefelsäurefabrikation verwendet.* Letzteres Verfahren ist seit mehreren Jahren in praktischer Ausübung gewesen, zuerst in *Illingworth's* Fabrik zu Frizinghall bei Bradford, dann bei *Spence* in Birmingham und vermuthlich auch sonst. Das Gas wird in einer Kammer aus feuerfesten Ziegeln, 3,6 m lang, 0,9 m tief, 1,35 m weit, verbrannt, an deren einem Ende das vorher sorgfältig getrocknete Gas durch ein Rohr eintritt, während Luft durch eine kleine Oeffnung daneben zugelassen wird. Die Verbrennungsproducte müssen durch mehrere mit Löchern durchbrochene, quer durch die Kammern gehende Mauern hindurchstreichen, um die Gase zu mischen und die Verbrennung vollkommen zu machen. Sie spielen dann um die gewöhnlichen Salpetersäure-Entwickelungsschalen und die Mischung von SO_2, Wasserdampf, salpetrige Dämpfe, CO_2, Stickstoff, überschüssige Luft rc. wird in gewöhnliche Schwefelsäurekammern geführt. Wenn die Verbrennungskammer einmal gehörig heiß ist, so bleibt das Gas stets entzündet und die Verbrennung geht ganz nach Wunsch vor sich; bei Unterbrechung der Arbeit, z. B. am Sonntag, hält man die Kammer durch ein kleines, auf einem Roste gerade unter der Gaseinströmung brennendes Koksfeuer warm.

Dieses Verfahren beseitigt jedenfalls alle schädlichen Gase vollkommen; aber die Anwesenheit von Kohlensäure rc. in den Gasen schadet der Schwefelsäurebildung sehr und es steht dahin, ob unter gewöhnlichen Umständen dabei viel Profit bleibt [1]). Doch muß man sagen, daß das Verfahren seine Schuldigkeit thut, wenn es die völlige Beseitigung der schädlichen Gase auch ohne Extragewinn bewerkstelligt.

[1]) Auf eine höfliche, im August 1886 an eine der im Texte genannten Firmen gerichtete Anfrage über den Erfolg des Verfahrens, bin ich auffallenderweise ohne alle Antwort geblieben, was der einzige Fall bei den äußerst zahlreichen während der Abfassung dieses Werkes eingeholten Erkundigungen ist.

Es liegt kein Grund vor, warum das Verfahren von Schaffner und Helbig zur Darstellung von Schwefel durch theilweise Verbrennung von Schwefelwasserstoff nicht auf diesen Fall angewendet werden könnte. Dieses Verfahren [1]) beruht darauf, ein Drittel der Gase zu verbrennen und die so gebildete SO_2 mit dem noch übrigen H_2S in Wasser und Schwefel zu zersetzen, in Gegenwart einer Chlorcalciumlösung, welche den Schwefelniederschlag in filtrirbare Form bringt. Die stattfindende Reaction ist: $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$. Die Gegenwart von Kohlensäure etc. ist hierbei ganz unschädlich und das Product ist viel werthvoller als Schwefelsäure. Es scheint nicht, daß dieses Verfahren in Ammoniaksulfatfabriken zur Ausführung gekommen ist.

Eines der directesten Verfahren zur Behandlung von Schwefelwasserstoff ist das von C. F. Claus (E. P. Nr. 3606, 1882), welches in mehreren Ammoniakfabriken mit Erfolg arbeitet. Das Gas wird mit einer sorgfältig regulirten Menge von Luft gemengt, welche gerade eben genug Sauerstoff enthält, um den Wasserstoff des H_2S zu verbrennen und die Mischung wird durch eine Kammer geleitet, in der sie eine heiße Schicht von porösen Substanzen, wie Eisenoxyd oder Manganoxyd und verschiedene andere, durchströmen muß. Hier verbrennt der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffes zu Wasser, und der Schwefel wird in Freiheit gesetzt, wobei die Reactionswärme die Temperatur der Contactsubstanz ohne äußere Erhitzung hoch genug hält. Der Wasser- und Schwefeldampf streichen durch eine Reihe von Kammern, wo sie durch Luftkühlung verdichtet werden, und aus denen der Schwefel von Zeit zu Zeit entfernt wird. Zuletzt kann man die Gase durch einen mit Koks oder Kalkstein gefüllten und mit Wasser berieselten Thurm leiten, um die etwa gebildete schweflige Säure zurückzuhalten.

In Zusatzpatenten (Nr. 5070 und 5959 von 1883) beschreibt Claus verschiedene Arten von porösem Material, z. B. Eisenoxyd gemischt mit Kalk, Thonerde, Magnesia u. dergl. (weil reines Eisenoxyd zuweilen zu viel Wärme entwickelt), die man zu einem Teige formt, trocknet und in Stücke zerbricht; oder Kupferoxyd-Manganoxyd und andere „pyrophorische“ oder Contactsubstanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur den Schwefelwasserstoff zersetzen. Lösliche Substanzen, wie Kupfer-, Eisen- oder Zinkvitriol werden in Wasser aufgelöst und damit Stücke von gebranntem porösem Thon, Asbest, Bimsstein und dergl. getränkt und getrocknet. Alle diese Substanzen verwendet man in Stücken nicht größer als eine Wallnuß oder kleiner als eine Erbse, in Schichten von 15 bis 30 cm auf dem durchbohrten falschen Boden eines mit Ziegeln gefütterten Eisenkastens. Dies eignet sich am besten für Gase mit einem Gehalte von 15 bis 25 Proc. Schwefel; für ärmere Gase kann man Schichten bis 1,8 m Dicke anwenden und 15 cm kann man als die Minimaldicke selbst für die reichsten Gase ansehen. Auf diesem Wege kann man auch arme Gase mit nur 3 bis 5 Proc. H_2S entschwefeln.

Wenn die poröse Contactverbindung aus Eisen- oder Manganoxydhydrat besteht, so braucht man sie nicht vorzuwärmen, ehe man mit der Zuleitung der

[1]) Ausführlich beschrieben und durch Zeichnungen illustrirt in meinem „Handbuch der Sodafabrikation“, II, S. 614 ff.

Mischung von schwefelwasserstoffhaltigem Gas und Luft beginnt. Solche Hydrate setzen die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur in Gang, und obwohl die bei ihr werdende Wärme sie bald fast oder ganz wasserfrei macht, so erhöht sie doch die Temperatur der porösen Schicht so sehr, daß die Reaction weiter fortgeht. Das Patent erwähnt auch die Möglichkeit, im Nothfalle die poröse Schicht durch von außen wirkende Hitze zu erwärmen. — In der Praxis scheint man theils Eisenoxyd, theils Manganoxyd als Contactsubstanz vorzuziehen. In Hull, wo das Verfahren in einer Ammoniakfabrik ausgeübt wird, zeigte sich ein Gehalt von 8,47 g SO_2 pro Cubikcentimeter als das Maximum und 0,69 g pro Cubikcentimeter als das Minimum des Säuregehaltes in den nach der Behandlung austretenden Gasen (Privatmittheilung von F. G. Holmes). In Birmingham arbeitet man mit einer 40 cm tiefen Schicht Eisenoxyd, welches in einem Schachtofen (Kiln) zur Rothgluth erhitzt ist[1].

Genauere Mittheilungen über die Ausführung dieses Verfahrens macht C. W. Watts[2]. Der angewendete Kiln ist ein Schacht von kreisförmigem Querschnitt mit gußeisernem Mantel, 75 cm weit und 90 cm hoch; er enthält eine Schicht Eisenoxyd in Stücken von 25 mm Durchmesser. Die Schicht ist 38 cm tief und ruht auf einer Art Rost von dünnen, auf der hohen Kante stehenden Chamottesteinen. Oberhalb des Eisenoxyds ist noch ein leerer Raum von 30 cm Höhe, in den das Gas einströmt, um dann abwärts durch das Eisenoxyd und unten hinaus in die Condensationskammer zu streichen. Letztere ist aus Ziegeln gebaut, 7,2 m lang, 2,4 m breit und 1,65 m hoch, mit Mauern von 25 cm Stärke und einem Dache von 18 mm Schieferplatten. Eine Anzahl von Scheidewänden mit abwechselnd an entgegengesetzten Seiten angebrachten Oeffnungen zwingt die Gase zu einem großen Umwege, ehe sie die Kammer verlassen. — Vor dem Eintritte in die Zersetzungskammer wird das Gas vermittelst einer kleinen Luftpumpe mit der nöthigen Luftmenge, d. i. $2^1/_2$ mal dem Volum des Schwefelwasserstoffes, gemengt. Zum Beginn des Betriebes wird die Zersetzungskammer mit Eisenoxydhydrat (oder Manganhydroxyd ꝛc.) beschickt, worauf die gewöhnlichen Reactionen stattfinden. Es wird also Schwefeleisen gebildet und sofort durch den Luftsauerstoff wieder oxydirt. Da aber diese Reactionen in einem kleinen Raume vor sich gehen, so steigt die Hitze, bis die ganze Masse rothglühend ist. Hierbei wird natürlich der Schwefel sofort verdampft und geht mit den anderen Gasen in die Condensationskammer, wo er sich absetzt. Da die Menge des H_2S im Gase nicht ganz constant ist, so wird fast immer ein wenig zu viel oder zu wenig Luft vorhanden sein; in Folge davon wird ein wenig SO_2 oder H_2S noch entweichen. Damit diese Gase nicht in die Luft gehen, ist noch ein Waschthurm vorhanden, der mit Kieseln gefüllt ist und mit etwas Wasser berieselt wird, und hinter diesem ein kleiner offener Eisenoxyd-Reiniger. In ersterem wird die SO_2, in letzterem der H_2S völlig zurückgehalten. Man erhält

[1] Hunt, Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 415; hier ist auch die Beschreibung des von Claus erfundenen Verfahrens zur Erzeugung von starkem und reinem Gaswasser als continuirlichem Proceß bei der Reinigung von Leuchtgas gegeben.

[2] Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 29.

Proc. der theoretischen Menge von sehr hochgradigem (99 Proc.) Schwefel, Abzug der stets vorhandenen Feuchtigkeit. Dieser Schwefel ist jedoch mit wenig (nicht ganz 0,1 Proc.) kohligen Substanzen verunreinigt und dadurch ... gefärbt; diese Substanzen stammen von Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen, welche aus dem Gaswasser entweichen und in dem Kiln verkohlt werden.

In der Gasfabrik zu Leicester ist ebenfalls ein Apparat für das Claus'sche Verfahren eingerichtet[1]), welcher für eine Wochenproduction von 35 bis 40 Tonnen schwefelsaurem Ammoniak dient. Letzteres wird mit einem continuirlich wirkenden (anscheinend einem Feldmann'schen) Apparate fabricirt, und die getrockneten Saturationsgase (deren Wärme, wie wir später sehen werden, zur Vorwärmung von frischem Gaswasser dient) werden in einem 15 cm weiten Rohre a (Fig. 154)

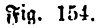
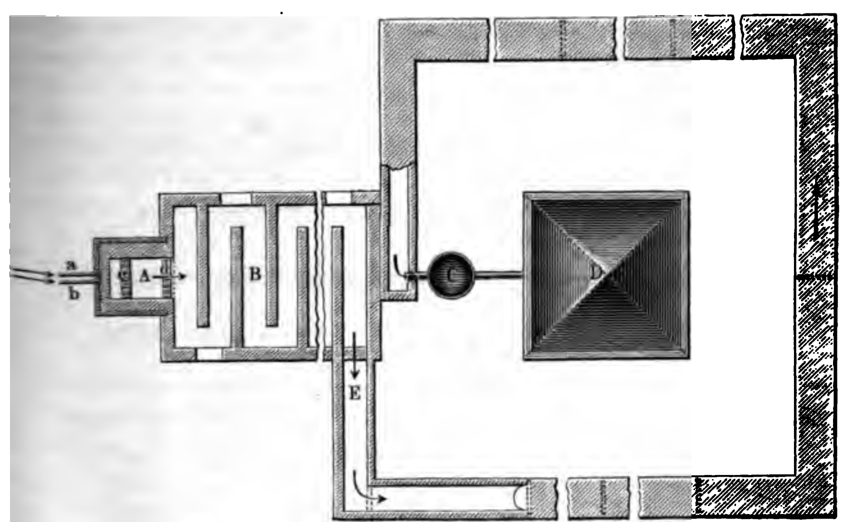


Fig. 154.



in den Verbrennungsofen A eingeführt. Dieser besteht aus einem gemauerten Schachte mit eisernem Mantel; das Mauerwerk ist 0,46 m stark, die Weite des Schachtes inwendig 0,91 m, seine Länge von vorn nach hinten (d. h. vom Innern des Futters bis zur Oeffnung der Condensationskammer) 1,52 m. Sein Inneres ist durch zwei gelochte senkrechte Scheidemauern von 0,23 m Stärke, cd, getheilt, welche vorn einen Raum von 0,38 in der Länge lassen, in dem sich das Gas mit der durch ein 50 mm weites Rohr b zutretenden Luft mischen kann; sie lassen zwischen sich eine Kammer von 0,91 × 0,91 m Grundfläche (die Höhe ist nicht angegeben), welche die Contactsubstanz enthält. Letztere besteht aus etwas manganhaltigem Eisenoxyd, in Kugeln von 25 bis 30 mm Durchmesser. Das hier ent-

[1]) Twenty third Report on the Alkali etc. Acts. By the Chief Inspector, p. 81 ff.

stehende Gemenge von Schwefeldampf, Wasserdampf und Gasen tritt zunächst in die Condensationskammer *B*, welche eine Breite von 3,65 m und eine Länge von 9,75 m hat; eine Anzahl von 0,23 m starken Scheidewänden zwingt den Gasstrom hin- und herzustreichen, und schon hier den größten Theil des Schwefels und Wassers abzugeben. Von hier gehen die Gase in einen 0,76 m weiten Canal *E*, welcher im Ganzen 53 m lang, aber in einem fast quadratischen Zuge geführt ist, so daß in seinem Inneren der Wäscher *C* und der Reiniger *D* Platz finden. In dem Canal *E* befinden sich 7 Scheidewände, welche bis 0,31 m vom Boden derselben herabreichen, und zur besseren Condensation dienen sollen. Der Gaswäscher *C* ist 1,22 m weit und 7,31 m hoch; er ist mit Kalkstein gefüllt, mit Wasser berieselt, und dient zum Zurückhalten der schwefligen Säure, während der Schwefelwasserstoff schließlich in dem, mit der freien Luft communicirenden Eisenoxydreiniger *D* beseitigt wird. Letzterer ist 3,9 m im Quadrat; auf seinem unteren Roste befindet sich eine Schicht Koks zur Zurückhaltung der letzten Feuchtigkeit, und auf dem oberen Roste eine 1,07 m tiefe Schicht Eisenhydroxyd.

Wie man sieht, ist hier eine nicht unbedeutende Einrichtung zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs vorhanden, welche functioniren muß, auch wenn der Verbrennungsofen *A* theilweise oder ganz versagen sollte. Daß diese Vorsicht keineswegs überflüssig ist, erhellt aus dem englischen amtlichen Inspectionsberichte [1]), wonach in einer anderen, mit Claus' Apparat, aber nicht mit den Vorrichtungen *C* und *D* versehenen Fabrik, folgende Acidität der entweichenden Gase beobachtet wurde [2]):

Datum			Grains SO_3 pro Cubikfuß	Schwefelwasserstoff
1886.	Januar	26.	12,2	deutliche Reaction auf Reagenspapier
	Februar	17.	0,45	schwache " " "
	März	17.	11,52	deutliche " " "
	"	18.	2,05	schwache " " "
	April	14.	6,0	deutliche " " "
	Mai	26.	7,75	" " " "
	August	19.	7,30	schwache " " "
	September	22.	3,55	deutliche " " "
	October	19.	0,20	starke " " "
	November	3.	3,70	deutliche " " "
	December	1.	1,20	" " " "
		Durchschnitt	5,08	

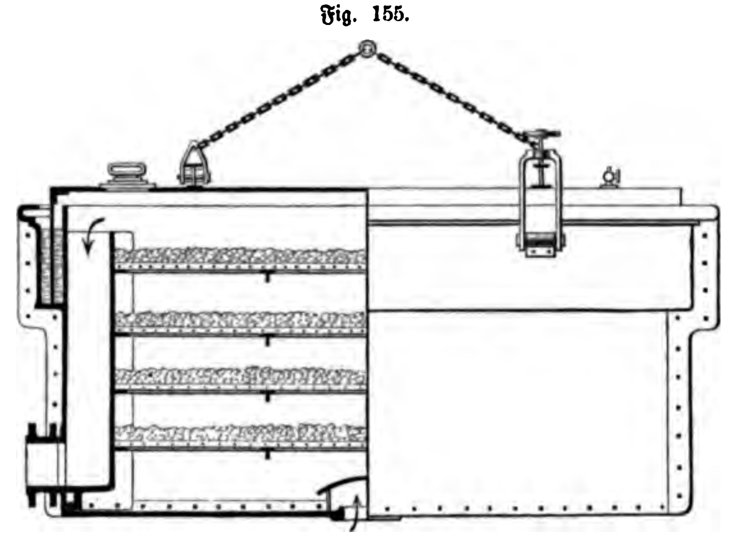
1) Twenty third Report etc., p. 71.

2) Die, natürlich wesentlich von SO_2 herrührende Acidität ist, nach dem englischen Brauche, als SO_3 berechnet und in Grains pro Cubikfuß angegeben. 1 Grain pro Cubikfuß = 2,3 g pro Cubikmeter.

Mithin steigen und fallen merkwürdigerweise SO_2 und H_2S häufig zu gleicher Zeit; zuweilen sank bei Verminderung der Geschwindigkeit der Luftpumpe das Entweichen von SO_2 und H_2S zu gleicher Zeit. Am 20. October stellte es sich heraus, daß die Füllung der Verbrennungskammer inactiv geworden war und entfernt werden mußte; das Material war großentheils in Ferro- und Ferrisulfat übergegangen. Alles dies beweist die Nothwendigkeit der Einführung von Sicherheitsapparaten (*C* und *D* in Fig. 154).

Statt den Schwefelwasserstoff zu verbrennen, wird derselbe, namentlich in kleineren Fabriken, zuweilen (in England sehr häufig) in einem mit Kalk oder Eisenoxyd beschickten Reinigungskasten absorbirt. Auch hierfür muß man die condensirbaren Dämpfe durch Abkühlung entfernen; die getrockneten Gase gehen dann in die Reiniger, welche den in den Gasfabriken üblichen, in Fig. 155 versinnlichten, durchaus gleich construirt sind. Es sind gußeiserne

Fig. 155.



Kästen mit einem Wasserverschluß zum Eintauchen des Randes des Deckels. Die Gase treten unten ein und gehen durch die, meist hölzernen, Horden hindurch, auf denen das Reinigungsmaterial in einer Dicke von 75 bis 100 mm ausgebreitet ist. Das gereinigte Gas wird oben durch ein Rohr abgeführt. Gewöhnlich sind mehrere solche Kästen in der Art mit einander combinirt, daß man sie in regelmäßiger Aufeinanderfolge arbeiten lassen kann, also die am längsten thätigen Kästen das frische Gas, und der mit frischem Material ꝛc. beschickte das letzte Gas gerade vor dem Entweichen in die Atmosphäre empfängt. Man macht diese Kästen meist 3 bis 6 m im Quadrat und 0,6 bis 1,2 m hoch; zuweilen baut man sie auch aus Ziegeln oder selbst aus Holz, aber das letztere ist nicht gut, da sie dann nicht gut dicht zu halten sind. Auch kann die Hitze das Holz beschädigen, und ist es deshalb auch vorzuziehen, die Horden lieber aus gelochtem Eisenblech oder Drahtnetz statt aus Holz zu machen.

Als Absorptionsmaterial dient zuweilen Kalk, aber dies ist durchaus nicht rationell. Der Kalk geht dabei verloren und der Abfallkalk (Gaskalk) ist selbst wieder ein Gegenstand großer Belästigung und häufiger Klagen. Weit vorzuziehen ist das in fast allen Gasfabriken angewendete Eisenoxydhydrat, gewöhnlich mit Sägespänen gemischt, oder die ähnliche, von Friedrich Lux in Ludwigshafen patentirte, noch wirksamere Masse. Man kann diese Massen, wenn sie ihre Wirksamkeit eingebüßt haben, durch einfaches Aussetzen an der Luft regeneriren, wobei das Schwefeleisen in eine Mischung von Eisenhydroxyd und freiem Schwefel übergeht; wenn der Schwefel sich soweit angehäuft hat, daß die gebrauchte Masse nicht mehr zur Absorption von H_2S dienen kann, so bildet sie ein werthvolles Rohmaterial für die Schwefelsäurefabrikation, so daß ihr Schwefel nützlich verwerthet wird.

Zuweilen wendet man einen Ventilator oder Injector an, um das Gas durch die Reiniger durchzutreiben. Auch verbindet man wohl dieselben zu einem ähnlichen Zwecke mit einem Saugkamin; doch hat dies den Nachtheil, daß bei etwaigem Versagen der Reinigung lange Zeit vergehen kann, ehe man den Fehler gewahr wird, während bei offenen Reinigern ein Entweichen von Schwefelwasserstoff sich sofort fühlbar macht.

Ein bei den Eisenoxydreinigern zuweilen auftretender Uebelstand ist der, daß bei der Wiederauffrischung der Masse durch Oxydation das Schwefeleisen zum Theil in Eisensulfat, statt in Hydroxyd und freien Schwefel, übergeht. Wenn dies eingetreten ist, so wird man genügend Kalk zumischen müssen, um das Eisensulfat zu zersetzen.

Für große Ammoniakwerke ist der durch die Reiniger beanspruchte Raum, und noch mehr die ziemlich große, mit der Erneuerung der Reinigungsmasse verbundene Arbeit, ein ernstlicher Uebelstand, und eignet sich daher dieses Verfahren mehr nur für kleine Werke, bei denen es seinem Zwecke ganz genügend zu entsprechen scheint. Man findet in England Reiniger von 1 bis 6 m im Quadrat und 1 bis 2 m Höhe.

Auch für die Eisenoxydreinigung sollten die Saturationsgase erst ihres Wasserdampfes beraubt werden, weil sonst die Masse zu feucht und damit zu dicht wird und die Gase nicht durchläßt. Man verwendet dazu die oben erwähnten Vorrichtungen (S. 534). Auch kann man zur Kühlung der Gase, behufs Condensation des Wasserdampfes, dieselben durch einen kleinen Thurm führen, in welchen man mittelst eines Injectors einen Luftstrom in der Richtung des Gasstromes einbläst; dann wird durch die kalte Luft das Gas abgekühlt, und zugleich später in dem Reinigungskasten die Wiederbelebung des Eisensulfids durch Oxydation schon theilweise ausgeführt (vgl. später das Verfahren von Kunheim bei der Darstellung von Salmiakgeist).

Wir erwähnen noch das Verfahren von Young (E. P. Nr. 1310, 1880). Dieser führt die aus kochendem Gaswasser ohne Kalk entweichenden Dämpfe zusammen mit Luft durch eine Feuerung, wobei das Schwefelammonium zu schwefligsaurem und zum Theil schon zu schwefelsaurem Ammoniak verbrennt. Dann gelangen die Gase in einen geeigneten Condensator (jedenfalls mit Wassercondensation). Das schwefligsaure Ammoniak wird in der Lösung durch einen Strom

erhitzter atmosphärischer Luft in schwefelsaures verwandelt. (Dies hat schon viel früher Laming vorgeschlagen.) Wenn (was immer der Fall ist) die zu behandelnde Flüssigkeit nicht genug flüchtige Schwefelverbindungen enthält, um alles Ammoniak in Sulfit überzuführen, so fügt man schweflige Säure zu dem Destillationsproduct, bevor oder nachdem sie die Feuerung passirt haben, oder man neutralisirt die condensirte Flüssigkeit mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure. — Wie man sieht, ist dieses Verfahren ganz analog demjenigen von Addie für Hohofengase, und leidet an der Schwierigkeit, daß bei der hohen Temperatur ein erheblicher Theil des Ammoniaks zerstört werden wird. Auch die vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs und die Condensation der Ammoniaksalze aus den hoch erhitzten Gasen wird nicht leicht sein..

Das letzterwähnte Verfahren gehört schon zu denen, welche es gar nicht zur Bildung von freiem Schwefelwasserstoff in dem Saturator kommen lassen wollen. Derselbe Zweck wird von denen verfolgt, welche dem Gaswasser vor der Destillation Substanzen zur Zurückhaltung des Schwefels, wie Kalk, Eisenoxydhydrat oder andere Eisen- oder Manganverbindungen zusetzen. Aber diese Verfahren sind zu theuer und mühsam für die Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak und können nur für diejenige von Salmiakgeist, welche wir später beschreiben werden, in Frage kommen.

Es liegt auf der Hand, daß alle Verfahren zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs aus den Saturationsgasen sich leichter bei den continuirlich wirkenden Apparaten (wie Grüneberg's, Feldmann's &c., s. u.), als bei den einfacheren, absatzweise arbeitenden durchführen lassen, weil bei den ersteren die Menge der Gase während der ganzen Arbeit fast immer gleichförmig ist, während im letzteren Falle einmal sehr wenig, dann aber wieder sehr viel Gas entweichen muß, und letzteres oft stoßweise eintreten wird; dann müssen die Reiniger oder Verbrennungsvorrichtungen zu stark belastet werden und unvollständig functioniren.

5. Der Geruch beim Verdampfen der Lösungen von schwefelsaurem Ammonik, wenn man mit verdünnter Säure operirt hat, ist schon erwähnt worden. Man hat denselben mit dem Gestank von schlecht gehaltenen Schweineställen verglichen, und er kann sich bis auf Entfernungen von über 200 m, beinahe so weit wie die Sättigungsgase, verbreiten. Um ihn zu verhüten, soll man durch das Sättigungsgefäß vor dem Ablassen der gesättigten Lauge 20 bis 30 Minuten lang einen Dampfstrom durchstreichen lassen, und den abgehenden Dampf in der gewöhnlichen Weise abführen und condensiren (Dr. Ballard, a. a. O., S. 135).

Beschreibung specieller Apparate zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak oder concentrirtem Gaswasser.

Die Zahl der vorgeschlagenen und selbst diejenige der wirklich ausgeführten Apparate zur Verarbeitung von Gaswasser oder anderem Ammoniakwasser ist außerordentlich groß; eine vollständige Aufzählung derselben würde wenig Nutzen

haben, und soll hier gar nicht versucht werden. Sehr viele derselben sind unzweckmäßig oder jetzt ganz veraltet. Ich werde nur solche der älteren und neueren Apparate beschreiben, welche ich oder durchaus zuverlässige meiner Gewährsmänner in den letzten Jahren in der Arbeit gesehen haben, und eine kurze Beschreibung anderer ganz neuerdings patentirter Apparate hinzufügen. Dies bezieht sich auch auf die später zu behandelnden Apparate zur Darstellung von Salmiakgeist.

Die meisten der hier zu erwähnenden Apparate dienen nur zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak, aber einige derselben können ebenso gut dazu dienen, aus Gaswasser u. dgl. eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium darzustellen, wie dies speciell für Ammoniaksodafabriken geschieht, um an Transportkosten gegenüber dem verdünnten Gaswasser zu sparen. Einige derselben sollen auch zur Salmiakgeistfabrikation dienen; doch verwendet man dazu besser besondere Apparate.

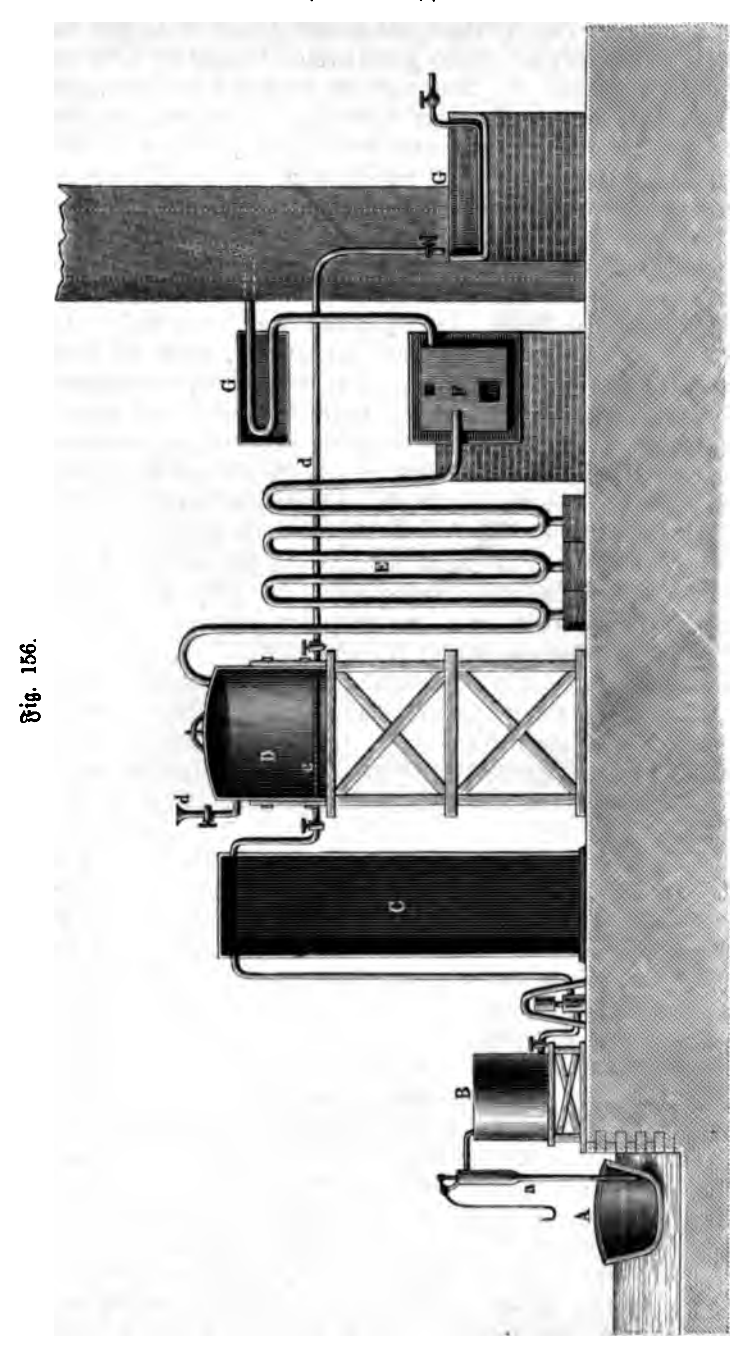
Wir wollen uns nicht damit aufhalten, die einfachen früher angewendeten Kessel zu besprechen, bei denen manchmal eine rohe Dephlegmirungsvorrichtung vorhanden war. Vielmehr gehen wir sofort zu Apparaten über, welche besser auf Ersparniß von Arbeit und Brennmaterial angelegt sind. Wir beginnen mit den einfacheren, und gehen dann zur Beschreibung der vollkommeneren continuirlichen Blasen, denen die Zukunft anzugehören scheint, über.

In London functionirende Apparate.

Fig. 156 zeigt die zu Old Ford Road im Betrieb stehenden Apparate, mit welchen täglich 100 000 Gallonen = 454 cbm Gaswasser, d. i. das Product von jährlich 600 000 Tonnen Kohlen, verarbeitet werden.

Das Gaswasser kommt in Canalbooten *A* an und wird aus diesen in einen unmittelbar am Wasser stehenden Klärbottich *B* durch die Pumpe *a* gepumpt. In *B* bleibt es 24 Stunden in Ruhe, wobei sich der Theer unten absetzt und durch einen Hahn im Boden abgelassen wird. Das Wasser wird durch die Dampfpumpe *b* in die Coffey-Blase (vgl. unten) *C* von 9 m Höhe, 3,6 m Länge und 1,5 m Breite gepumpt, in welche unten fünf Dampfröhren (mit Dampf von 2 At.) münden. Hier vollzieht sich die Trennung der flüchtigen Ammoniakverbindungen von dem Wasser und den nicht flüchtigen Salzen, welche man mit denselben gewöhnlich in den Canal laufen läßt, weil sie nur 3,5 Proc. des Ammoniaks enthalten und mithin eine Behandlung mit Kalk nicht lohnend machen sollen. (Sollte dieses doch beabsichtigt sein, so muß man das Rückstandswasser in einem besonderen Apparate mit Kalk mengen und abermals in einer Coffey-Blase destilliren.) Die flüchtigen Ammoniakverbindungen gehen oben aus der Blase heraus und gelangen durch ein vielfach mit Löchern von 12 mm durchlöchertes, 62 mm weites Schlangenrohr in das Innere des cylindrischen Saturationsgefäßes *D*. Dieses ist aus starkem Blei (20 Pfund per Quadratfuß = 98 kg per Quadratmeter), in seinen unteren zwei Dritteln von starken Bohlen und Eisenreifen umgeben, 1,8 m hoch, 3 m weit. Es wird durch den Hahntrichter *d*

Fig. 156.



zu zwei Dritteln mit einer Mischung aus gleichen Theilen 60grädiger Schwefelsäure (aus Rohschwefel) und Wasser gefüllt, welche so lange darin bleibt, bis sie fast vollständig gesättigt ist. Man verdünnt die Säure absichtlich, damit das Salz nicht schon in dem Saturator krystallisirt. Nach beendigter Sättigung (wobei jedoch die Flüssigkeit noch ganz wenig sauer gehalten wird) bläst man noch $^1/_4$ Stunde lang Dampf durch die Flüssigkeit, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben und beim Eindampfen dadurch nicht mehr belästigt zu werden. Die hierbei und während der ganzen Operation sich entwickelnden Gase gehen zuerst durch den Luftcondensator E, um die mitkommende Feuchtigkeit zu condensiren, und dann durch ein 175 mm weites Eisenrohr in den Verbrennungsapparat F. Dies ist eine viereckige Kammer aus Mauerwerk, etwa 1,5 m breit, 2,4 m lang und 1,2 m hoch, lose gefüllt mit feuerfesten Steinen, welche bei Anfang der Operation rothglühend gemacht werden. Hier entzündet sich das Schwefelwasserstoffgas und brennt dann stets fort. Die heißen Gase gehen durch einen Dampfkessel (angedeutet in G), wo sie zur Ersparniß von Brennmaterial dienen, und dann in einen Kamin, in welchem durchaus kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr zu spüren ist (aber wie steht es mit der schwefligen Säure?). — Die Salzlösung aus D fließt durch das Rohr d in Bleipfannen G, 2,4 m Durchmesser, 0,6 m tief, aus Blei von 20 Pfund per Quadratfuß, geheizt durch eine Bleischlange mit 2 Atm. Dampf. Geruch entsteht dabei nicht. Das hier sich ausscheidende Ammoniumsulfat wird mit hölzernen Spaten ausgesoggt, etwas gewaschen und auf hölzernen Bühnen abtropfen gelassen. Die Mutterlauge dient zur Verdünnung der Säure im Saturationsgefäße. Man zieht diese Arbeitsweise, d. i. Sättigen mit verdünnter Säure und nachträgliches Eindampfen der Salzlösung, dem continuirlichen Processe, d. i. dem Einleiten in concentrirtere Säure, und fortwährendes Ausschöpfen des Salzes mit Zulauf von mehr Säure, vor, weil das Resultat besser ausfällt (was die auf S. 525 geäußerte Ansicht von W. Smith bestätigt).

Coffey's Blase (Coffey still), welche in England sehr viel für fractionirte Destillationen aller Art angewendet wird, ist natürlich auch eine Anwendung des gewöhnlichen Dephlegmationsprincips, aber in eigenthümlicher Weise. Für Ammoniak wurde sie zuerst 1841 von Newton angewendet. Fig. 157 stellt eine solche Blase dar, wie sie für Spiritusrectification dient; die für Ammoniak bestimmten unterscheiden sich davon wesentlich nur dadurch, daß hier statt Kupfer durchgängig Blei verwendet ist. Sie besteht aus einem oblongen Gefäße B und zwei darüber stehenden Colonnen $CDEF$ und $GHIK$. Die erstere heißt der Analysator, die zweite der Rectificator. Das Ganze ist aus 15 cm starkem Holze mit innerer Bleifütterung gemacht und erleidet daher nur sehr unbedeutenden Wärmeverlust durch Ausstrahlung. Das Gefäß B ist durch die horizontale metallene Scheidewand cd in zwei Kammern $B'B''$ getheilt. Diese Scheidewand enthält zahlreiche Löcher zum Durchlassen des Dampfes und außerdem verschiedene sich nach oben öffnende Ventile $eeee$, für den Fall, daß zu viel Dampf entwickelt wird, um durch die Löcher entweichen zu können; auch reicht von der Scheidewand das unten hydraulisch abgeschlossene Rohr VV bis beinahe auf den Boden von B'' und kann durch die oben durch eine Stopfbüchse gehende Stange t mit einem

Ventile am oberen Ende verschlossen werden. xx sind Wasserstandsgläser für B' und B''. Der Analysator $CDEF$ ist durch die eisenblechenen Scheidewände gh in 12 Kammern fff getheilt. Auch diese Scheidewände enthalten zahlreiche Löcher und sich nach oben öffnende Ventile oo; jede derselben enthält auch ein Ueber-

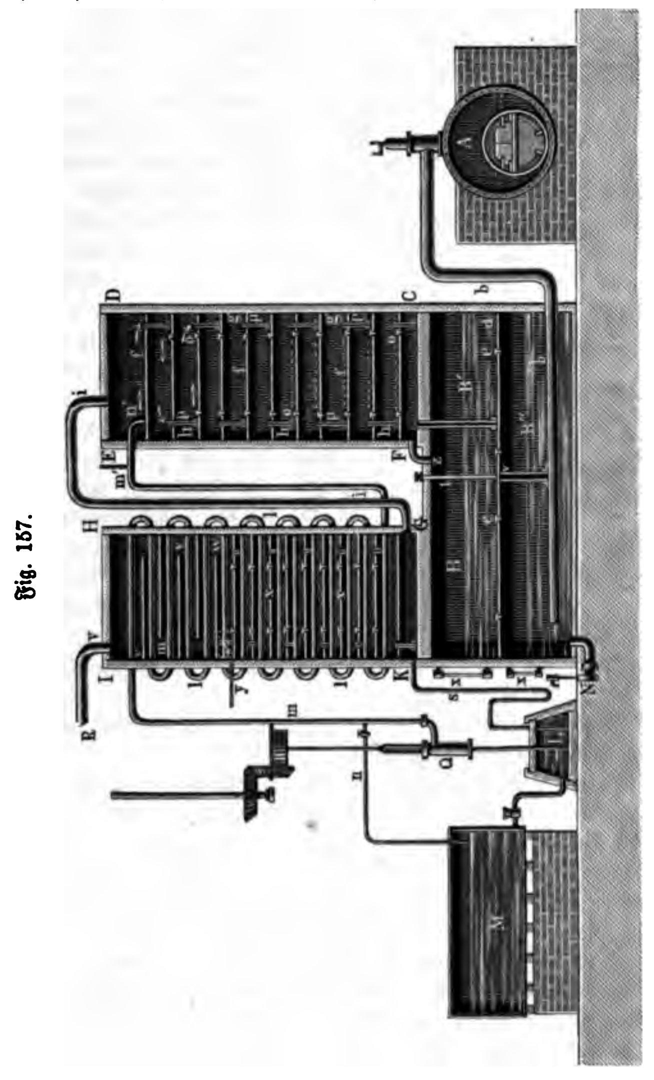
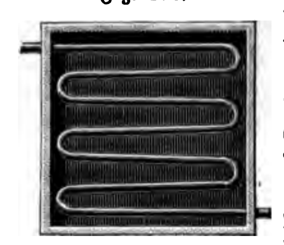


Fig. 157.

laufrohr p, welches 25 mm über die Platte hervorragt, so daß eine Flüssigkeitsschicht von entsprechender Höhe auf der Platte stehen bleibt; unten auf der nächsten Platte tauchen diese Röhren in seichte Wasserverschlüsse, so daß kein Dampf durch sie entweichen kann. Diese Ueberlaufröhren sind abwechselnd an den gegenüberliegenden Seiten angebracht.

Die Colonne *GHIK*, der Rectificator, ist in ähnlicher Weise in 15 Kammern getheilt. Die unteren zehn derselben, *kk*, sind ganz wie diejenigen des Analysators durch Scheidewände mit Löchern, Ventilen und Ueberlaufröhren getrennt. Ueber der obersten befindet sich eine massive Metallscheidewand mit nur einem großen Loche *w* zum Durchlassen der Dämpfe und der Ueberlaufsröhre *s*; *w* ist mit einem aufrechten Rande umgeben, welcher das Zurücklaufen der höchst rectificirten Flüssigkeit verhindert. Unter *s'* befindet sich ein Wasserverschluß von erheblich größerer Tiefe als die anderen, aus welchem das Rohr *y* die condensirte, aber noch heiße, höchst rectificirte Flüssigkeit in eine Kühlschlange abführt[1]). Die obersten fünf Kammern *vv* sind nur durch massive Metallscheidewände getrennt, mit je einem großen Loche an abwechselnden Seiten, durch welches die Dämpfe aufwärts und die Flüssigkeit abwärts gehen; sie haben nur den Zweck, die Dämpfe zum Zickzacklaufe um das Schlangenrohr *mm* zu zwingen und dadurch besser zu kühlen. Dieses Rohr läuft in allen 15 Kammern in mehreren Windungen hin und her, wie es Fig. 158 im Grundrisse zeigt; die Bogenstücke *ll* stellen die Verbindung zwischen den Rohrstücken je zweier Kammern her, so daß von der Pumpe *Q* an eine continuirliche Rohrlänge *mm* nach oben, durch alle Kammern des Rectificators von oben nach unten, dann wieder außen von unten nach oben sich erstreckt und endlich bei *n'* oben im Analysator aufhört. *M* ist das Vorrathsgefäß für die zu destillirende Flüssigkeit, *L* der Brunnen für die Pumpe *Q*, welche continuirlich arbeitet und etwas mehr liefert, als nothwendig ist, um den Apparat im Gange zu halten; das Ueberschüssige läßt man durch das mit Hahn versehene Rohr *n* nach *M* zurücklaufen und kann hierdurch die Operation genau reguliren. Die nöthige Wärme wird durch den Dampfkessel *A* geliefert; das von diesem ausgehende Dampfrohr *bb* vertheilt sich in dem Recipienten *B''* in verschiedene durchlöcherte Zweigröhren, welche in der Zeichnung nicht sichtbar sind.

Fig. 158.



Beim Anfange einer Operation setzt man die Pumpe *Q* in Bewegung, bis alle Windungen von *mm* gefüllt sind und das Gaswasser aus *n'* auszulaufen anfängt. Dann stellt man die Pumpe still und läßt Dampf durch *bb* ausströmen. Dieser geht durch die Kammern *B'B''*, dann durch das Rohr *z* in den Analysator und oben aus diesem durch *i* heraus, um unten in den Rectificator bei *G* einzutreten. Hier steigt er wieder durch die Kammern *kk* auf, um die Zickzackröhren herum, und erhitzt das Gaswasser in denselben. Wenn der Aufseher durch Befühlen der Bogenröhren *ll* merkt, daß etwas über die Hälfte der zweiten Colonne warm geworden ist, so setzt er die Pumpe wieder in Gang. Das Gaswasser strömt nun fast siedend heiß aus *n'* in den Analysator und fließt in diesem von Kammer zu Kammer durch die Ueberlaufröhren *pp* abwärts, wie es in den obersten Kammern durch Pfeile angegeben ist. Sie kann nicht durch die Löcher

[1]) Dies kann bei Ammoniakwasser wegfallen, außer wenn man Ammoniakflüssigkeit im Apparate selbst bereiten will.

in den Scheidewänden *gh* fließen, weil die Zahl und Weite derselben so regulirt ist, daß sie eben nur zur Passage des unter einem gewissen Drucke stehenden Dampfes von unten nach oben hinreichen. Dieser bläst daher in jeder Kammer zahlreiche Strahlen durch eine dünne Schicht der Flüssigkeit hindurch und treibt aus ihr die flüchtigen Ammoniaksalze so vollständig aus, daß, wenn sie in *B* ankommt, keine Spur davon mehr vorhanden ist. Wenn man sich durch das Wasserstandsglas *x* überzeugt, daß *B'* beinahe voll ist, öffnet man das Ventil bei *t*, und läßt den Inhalt von *B'* nach *B''* gehen. Wenn auch dieses voll ist, entleert man seinen Inhalt durch den Bodenhahn *N*, läßt den Inhalt von *B'* wieder nach *B''* fließen und arbeitet so continuirlich fort, so lange noch Gaswasser zur Destillation vorhanden ist. Das heiße aus *B''* ablaufende Phlegma dient noch zur Vorwärmung des Speisewassers für den Dampfkessel *A*.

Wir haben also gesehen, wie das Wasser unten ankommt, alles flüchtigen Ammoniaks beraubt. Der Dampf seinerseits nimmt in den zwölf Kammern des Analysators eine Menge von Ammoniak mit, indem er sich theilweise condensirt. Das Gemenge geht nun durch *i* in den Rectificator, umspült die Röhre *mm*, erhitzt deren Inhalt und verliert dabei durch Condensation immer mehr Wasser, welches sich siedend heiß auf den Zwischenwänden niederschlägt. Was durch *w* entweicht, ist schon fast ganz wasserfreies Ammoniak, und dieses, nachdem es sich in den Kammern *vv* noch mehr gekühlt und das letzte Wasser abgegeben hat, entweicht durch *R* in den Saturator (*D*, Fig. 156). Wenn man Ammoniakflüssigkeit machen will, also eine mit Kalk versetzte Flüssigkeit verarbeitet, so bläst man weniger Dampf ein, wobei die Abtheilungen *vv* auf gewöhnliche Temperatur kommen, und kann dann aus der Röhre *y*, am besten noch mit Einschaltung eines Kühlrohres, beliebig starke Flüssigkeit erhalten. Das sich in dem Rectificator weiter unten condensirende Wasser enthält noch etwas Ammoniak und läuft daher durch das Rohr *s* nach *L* zurück, um wieder durch *Q* aufgepumpt zu werden.

Die Operation wird ganz einfach durch Beobachtung des Thermometers *m'* regulirt, welches zeigt, wie heiß das Gaswasser aus *n'* ausfließt. Wenn es zu heiß ist, pumpt man mehr, im umgekehrten Falle weniger, was durch Stellung des Ueberlaufhahns von *n* im Augenblick bewirkt wird.

Natürlich kann man, je nach dem Umfange der Fabrikation, mehr oder weniger große und hohe Coffey-stills anwenden und muß die Zahl der Dampfröhren, sowie die der Kammern, dem entsprechend anordnen. Für weniger als eine Leistung von 10000 Gallonen = 45 cbm Ammoniakwasser pro 24 Stunden sollen sich Coffey-stills nicht rentiren. Bisweilen macht man dieselben viel einfacher, nur mit inneren horizontalen Zwischenwänden (bis 60), welche abwechselnd an verschiedenen Seiten Oeffnungen lassen und so eingerichtet sind, daß sie eine dünne Flüssigkeitsschicht zurückhalten, deren Ueberschuß immer von einer Einlage auf die nächste und schließlich auf den Boden läuft. Das Patent von Brullé & Leclerc (E. P. Nr. 1086, 1880) kommt auf dasselbe heraus.

Die Arbeit in der Fabrik zu Hyde ist ganz ähnlich der vorigen. Man verwendet hier bedeutend stärkeres Gaswasser, nämlich $7^1/_2{}^0$ Tw. = 1,037 specif. Gew. Die Lauge des Ammoniumsulfats wird auf 52° Tw. = 1,26 specif. Gew. eingedampft. (Dies ist auch sonst die dafür gebräuchliche Stärke.) Die Coffey-stills

sind hier 5,4 bis 7,5 m hoch, 1,8 bis 3 m lang und 0,3 bis 0,6 m breit, mit 20 bis 30 Scheidewänden, je 75 mm von einander entfernt; oben bleibt ein Raum von 15 cm, unten ein solcher von 60 cm (anstatt des Recipienten *B* in Fig. 157). Man wendet Dampf von 1,3 bis 2 Atm. Ueberdruck an.

Fig. 159.

Zu Silvertown destillirt man das Gaswasser in Walzenkesseln *A* (Fig. 159) von 10 000 Gall. Inhalt, chargirt mit 7000 Gall., mit Hülfe von einigermaßen überhitztem Dampf in einer geschlossenen Schlange. Man zieht hier Flüssigkeit von mindestens 10 Unzen = 1,025 specif. Gew. vor, weil man, trotzdem man ohne Kalkzusatz arbeitet, stets nur 1 Unze pro Gallone verliert, also z. B. aus einer 12 Unzen Flüssigkeit Sulfat = 11 Unzen, aus einer 16 Unzen Flüssigkeit Sulfat = 15 Unzen bekommt (?). Das Gas strömt durch eine Bleischlange *a* mit Löchern von 6 mm Oeffnung (15 cm von einander entfernt) in den Saturator *B* aus Blei, mit Bekleidung von Bohlen und Eisenreifen (vergleiche S. 522). Dieser wird mit Schwefelsäure von 1,235 specifischem Gewichte aus dem Reservoir *C* gefüllt, welches durch eine Luftdruckpumpe[1]) gespeist wird. Die aus dem Saturator entweichenden Dämpfe und Gase gehen durch das 200 mm weite Rohr *b* in das geschlossene Gefäß *D*, in welchem sie in der Schlange *c* herumgeführt werden; das sich tropfbar Condensirende läuft bei *d* ab. *D* ist mit Gaswasser gefüllt, welches dabei vorgewärmt wird und dann zur Speisung von *A* dient. Die Gase gehen aus diesem Gefäße wieder heraus, werden noch weiter durch Luft gekühlt, indem sie in einer 100 m langen Rohrleitung *e* um das Fabrikgebäude herumgeführt werden,

[1]) Vgl. Lunge's Handbuch der Sodaindustrie I, 370 ff.

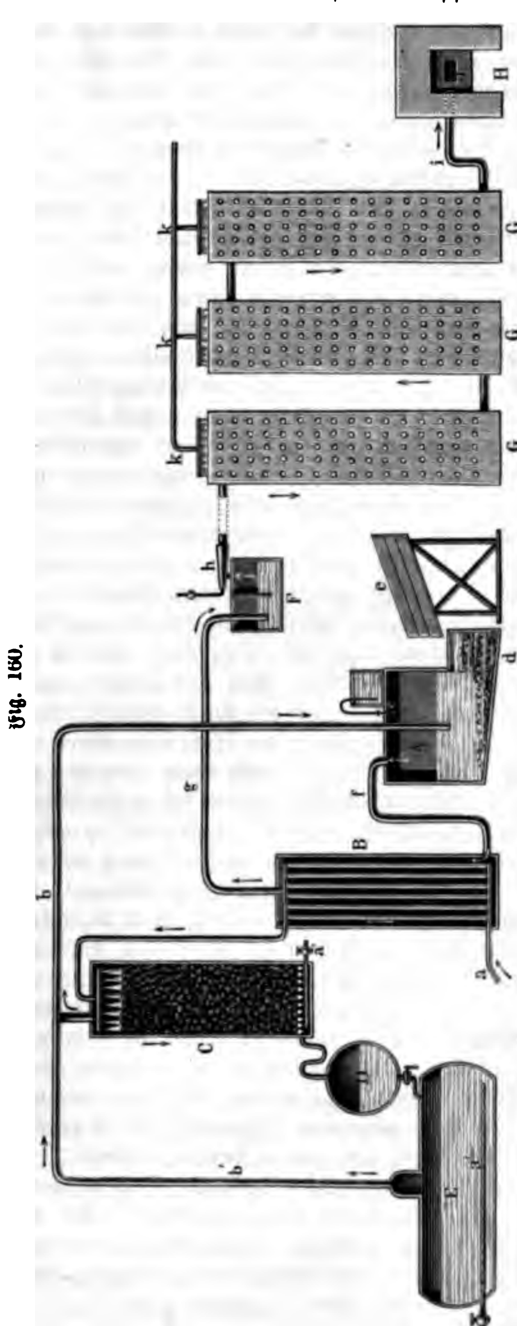


Fig. 160.

so daß sich fast alles Wasser tropfbar verdichtet, und dann zur Verbrennung des Schwefelwasserstoffs in den Ofen *E* geführt, wo ein Feuer von Abfallkohle unterhalten wird. Bei *f* strömt zugleich Luft ein, und die Verbrennung wird noch mehr gefördert dadurch, daß die Gase unter dem glühenden Gewölbe *g* hinstreichen müssen. Die schweflige Säure geht in die Luft.

Die Lauge von Ammoniumsulfat aus *B* fließt in den Klärkasten *F* (2,7 × 2,7 × 0,6 m), aus diesem durch einen 10 cm vom Boden entfernten Hahn in die Verdampfpfanne *G* (6 m lang, 1,5 m breit, 0,6 m tief, wovon die Hälfte auf den conischen Theil kommt). Die Heizung erfolgt durch die Dampfschlange *h*; die Dämpfe gehen durch den Schwadenfang *I* fort[1]).

Die Einrichtungen der großen Fabrik in Beckton unterscheiden sich von den eben beschriebenen nicht nur in den Einzelheiten der Construction, sondern auch dadurch, daß hier auf die Destillation mit Kalk nicht Verzicht geleistet und daß die Saturation mit Säure

[1]) Eine genaue Zeichnung und Beschreibung der hier nur angedeuteten Dampfconcentrationspfanne findet sich in Lunge's Sodaindustrie I, S. 166 ff.

in continuirlichem Processe und ohne Eindampfen der Laugen vorgenommen wird. Fig. 160 (a. v. S.) giebt eine Skizze des Apparates. Das Gaswasser wird bei *a* in einen Thurm *B* gepumpt, den es in vielen Röhren von unten nach oben durchströmt, während in dem leeren Raume des Thurmes die heißen Gase des Saturators *A* aufsteigen und das Gaswasser dadurch vorwärmen. Letzteres gelangt oben in den viereckigen Eisenthurm *C*, 1 m × 1 m × 6 m, welcher mit Retortengraphit gefüllt ist. In diesem fließt das Gaswasser herab, während Dampf durch das Rohr *a'* einströmt und die flüchtigen Ammoniakverbindungen austreibt, welche in dem Rohre *b* entweichen. Das Wasser gelangt unten bei *D* in einen kleinen als Reservoir dienenden Kessel und aus diesem nach Bedarf in den liegenden Walzenkessel *E*, in dem es mit Kalk vermischt wird; der durch ein vielfach durchlöchertes Rohr einströmende Dampf besorgt das Umrühren und zugleich die Destillation. Die Dämpfe entweichen durch *b'* und vereinigen sich mit denen in *b*, um in den Saturator *A* zu gehen. Dieser ist ein großes Bleigefäß, in welches bei *c* fortwährend ein dünner Strahl von 60 grädiger Schwefelsäure einfließt. An dieses stößt der oben offene Kasten *d*; die Trennungswand zwischen diesem und *A* geht nicht bis zum Boden, ist aber stets durch Flüssigkeit abgesperrt, so daß hier kein Gas entweichen kann. Bei der Concentration dieser Säure scheidet sich das entstehende schwefelsaure Ammoniak in fester Form aus, wird auf dem schiefen Boden von *A* nach *d* herausgezogen, mit gelochten Schaufeln ausgesoggt und auf den Holzbühnen *e* abtropfen gelassen; die Mutterlauge fließt stets nach *A* zurück und das hinreichend abgetropfte Salz wird sofort in den Handel gebracht. Die heißen und sehr wasserreichen Gase und Dämpfe, welche aus *A* entweichen, gehen zuerst durch *f* nach *B*, um das Ammoniakwasser vorzuwärmen (s. oben), dann durch *g* in ein Waschgefäß *F*, wo sie durch ein Körting'sches Gebläse *h* unter Wasser durchgepreßt und dadurch etwas gewaschen und gekühlt werden. Die vollständige Kühlung und Condensation des Wasserdampfes (welcher sonst die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs beeinträchtigen würde) erfolgt in den Thürmen *G G G*, welche von zahlreichen durch und durch gehenden Röhren durchbrochen sind, so daß sehr ausgiebige Luftkühlung stattfindet, und unten Flüssigkeit abläuft. Im Sommer wird außerdem noch durch Berieselung der Thürme mit kaltem Wasser durch die Röhren *k k* für weitere Abkühlung gesorgt. Das kühle und trockene Gas geht nun durch *i* nach dem Verbrennungsofen *H*, wo es durch ein Koksfeuer mit Luftzutritt, ganz wie im vorigen Falle, geführt wird, um den Schwefelwasserstoff zu schwefliger Säure zu verbrennen. Dieser Apparat scheint einer der besten der früheren Constructionen zu sein. Jeder derselben kann 100 Tonnen Sulfat wöchentlich produciren. Neuerdings hat man die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs aufgegeben und absorbirt ihn in gewöhnlichen Eisenoxyd-Gasreinigern, was jedoch nicht ganz zu befriedigen scheint.

In einer holländischen Fabrik sah ich folgenden Apparat. Drei horizontale Cylinder arbeiten zusammen. Die ersten beiden erhalten Kalkmilch, aber diese wird erst nach Austreibung der meisten flüchtigen Ammoniaksalze eingepumpt. Die Gase und Dämpfe gehen durch den dritten Cylinder und dann in das Sättigungsgefäß, welches von der gewöhnlichen Form, ungefähr gleich Fig. 149, S. 523, ist. Die in dem geschlossenen Theile desselben entwickelten Gase werden

durch ein Rohr abgeführt und zuerst durch Gaswasser, dann durch kaltes Wasser abgekühlt und zuletzt in ein Koksfeuer über dem Rost eingeführt, um dort zu verbrennen. Der ganze Saturator, einschließlich des offenen Theils, ist von einer großen hölzernen Haube bedeckt, von welcher ein Rohr zu dem hohen Schornstein führt, um jeden Geruch auch aus dem offenen Theile zu vermeiden. Man wendet Säure von 60° Bé. an und trocknet das ausgesoggte Sulfat auf von unten geheizten Eisenplatten.

Apparat von A. Mallet[1]).

Von diesen schon 1841 construirten Apparaten arbeiten noch heute eine ganze Anzahl in der großen Fabrik der Pariser Gasgesellschaft zu La Villette, was seine gute Function erweist.

Er ist in Fig. 161 (a. f. S.) im Längsschnitt, in Fig. 162 (a. S. 556) zur Hälfte von oben gesehen, zur Hälfte im Horizontalschnitt, in Fig. 163 (a. S. 557) von hinten gesehen abgebildet. Er besteht aus zwei gleichen Batterien, jede von drei Kesseln, A, B und C, von etwa 50 Hectoliter Inhalt, von denen die unteren A und B durch directes Feuer erhitzt werden. Sie sind mit durch Stopfbüchsen im Deckel gehenden Rührvorrichtungen HH zur Mischung des Gaswassers mit Kalk und zur Verhütung des Anbrennens versehen. Der oberste Kessel C dient als Waschapparat, und wird durch die aus B kommenden Dämpfe zugleich erwärmt. Von C gelangt das Gas in ein 20 bis 25 m langes Schlangenrohr, welches in dem Behälter F liegt und durch Gaswasser gekühlt wird. Die hier condensirte Flüssigkeit fließt nach S und von da in den Sammelbehälter nach Y. Die Gase passiren, aus dem oberen Theile von S austretend, ein Schlangenrohr T mit Luftkühlung, aus welchem sie durch die mit Sicherheitsvorrichtung U versehenen Röhren in den Absorptionstrog V gelangen. Die in T condensirten Producte fließen in den Sammelbehälter Y zurück.

Das Gaswasser wird nach vollständiger Befreiung von Theer durch den Hahn a aus einem Reservoir in das Meßgefäß G geleitet. Das letztere steht durch einen Hahn am Boden mit dem Kühler F in Verbindung; ein oben abzweigendes Rohr führt zu dem für die Bereitung der Kalkmilch dienenden Kessel E. Die Kessel $ABCD$ stehen unten durch die Röhren KLN und oben durch die Röhren IJ, die im Innern bis nahe auf den Boden der Kessel B und C reichen, in Verbindung. Das Rohr M führt die Kalkmilch aus dem Behälter E in den Kessel B. Durch das Rohr O kann der Inhalt des Behälters Y nach dem Kessel D entleert werden. Das Rohr P dient zur Ableitung der aus dem Kühler F sich entwickelnden Dämpfe nach G. Z ist ein Dreiweghahn, welcher die nach D zusammenlaufenden Röhren abwechselnd in Verbindung zu setzen

[1]) Die Zeichnung und Beschreibung ist entnommen aus Schilling's Handbuch der Steinkohlengasbeleuchtung, 3. Aufl., S. 579, mit Ergänzungen aus Payen's Traité de Chimie industrielle, 6. Aufl., II, 979, und nach Beobachtungen zu La Villette selbst.

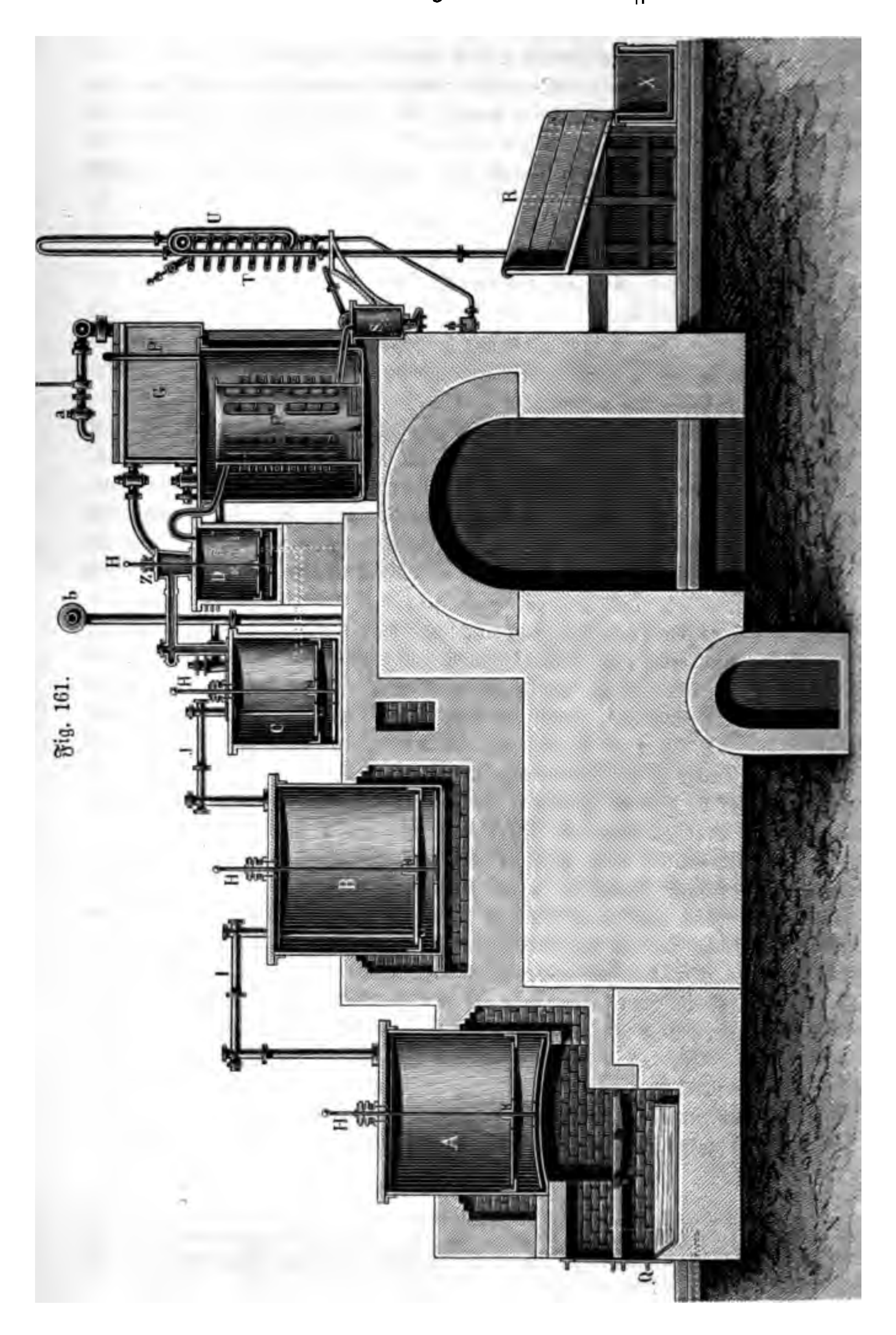


Fig. 161.

gestattet. In Q befindet sich die Feuerung, welche zunächst den Kessel A umspült und dann unter B durchgeht. RR sind Holzgestelle, welche mit Blei beschlagen sind, und zum Abtropfen der Säure von den ausgeschiedenen Ammoniaksalzen dienen. X ist ein Bleikasten zur Aufnahme der Mutterlaugen, welche wieder nach V zurückgehen.

Die meist verwendeten Sättigungströge sind aus Holz und mit Bleiplatten ausgeschlagen; das Ammoniakgas strömt durch ein am Boden liegendes horizontales Bleirohr in die Säure oder das Wasser. Der Kasten ist luftdicht mit einem Deckel verschlossen; die nicht absorbirbaren Gase entweichen durch ein Rohr in den Schornstein.

Wenn die Darstellung von Salmiakgeist beabsichtigt wird, so muß man selbstverständlich die ganze Menge des zur Zersetzung der Ammoniaksalze nöthigen Kalkes vor Beginn der Destillation in den Kessel bringen, da sonst eine Verunreinigung des Productes durch flüchtige Ammoniakverbindungen stattfinden würde (genügt doch nicht hierzu!). Für die Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak ist ein geringerer Kalkzusatz hinreichend; manchmal unterläßt man einen Zusatz von Kalk ganz und gar und verzichtet dann auf die geringen Mengen des aus den nichtflüchtigen Ammoniaksalzen des Gaswassers erhältlichen Ammoniaks.

Hierzu mögen noch folgende, aus persönlicher Beobachtung des Processes in La Villette bei Paris geschöpfte Notizen gegeben werden. Man versetzt nur einen kleinen Theil des Gaswassers in dem Gefäße E mit Kalk, eine halbe Stunde vor der Operation, während der größte Theil des Gaswassers aus G nach F fließt, um dort als Kühlung zu dienen und sich selbst dabei vorzuwärmen. Es fließt dort continuirlich unten ein und oben wieder ab. Die Destillirgefäße haben (was auf der Figur nicht angegeben ist) Sicherheitsventile und Wasserstandsröhren. Die Flüssigkeit aus A wird nach Beendigung der Destillation direct in den Abzugscanal gelassen. Die Schlange in F hat 50 mm Weite und neun Windungen. Wenn man nicht Ammoniakflüssigkeit, sondern schwefelsaures Ammoniak machen will, so fällt die Schlange T fort; statt derselben ist ein Cylinder von 3 m Höhe und 0,5 m Durchmesser vorhanden, in welchen das aus S austretende Gasrohr fast bis zum Boden eintritt. Dieser wird dadurch etwa ein Drittel voll gehalten, daß ein umgekehrt heberförmig gekrümmtes Ueberlaufrohr vorhanden ist; das Ueberfließende gelangt in dasselbe Sammelgefäß Y, wie das aus S ausfließende. Aus dem Cylinder geht das Gas durch ein mit Welter'scher Sicherheitsröhre gegen Zurücksteigen versehenes Eisenrohr zu einem großen Bleikasten, in welchen es durch zwei bleierne, auf dem Boden liegende, mit vielen Löchern durchbohrte Röhren ausströmt. Der Kasten ist mit Schwefelsäure von 53° Bé.[1]) zu zwei Dritteln gefüllt und mit einem dachförmigen Deckel versehen, aus welchem die entweichenden Gase (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) durch ein hölzernes Abzugsrohr in den Schornstein abgeführt werden. Von Zeit zu Zeit wird das auskrystallisirte Ammoniumsulfat mit hölzernen Spaten ausgesoggt,

---

[1]) Bei dieser Stärke kann man nur dann mit continuirlichem Auskrystallisiren des Salzes arbeiten, wenn das Ammoniakgas noch etwa 80° warm nach V einströmt.

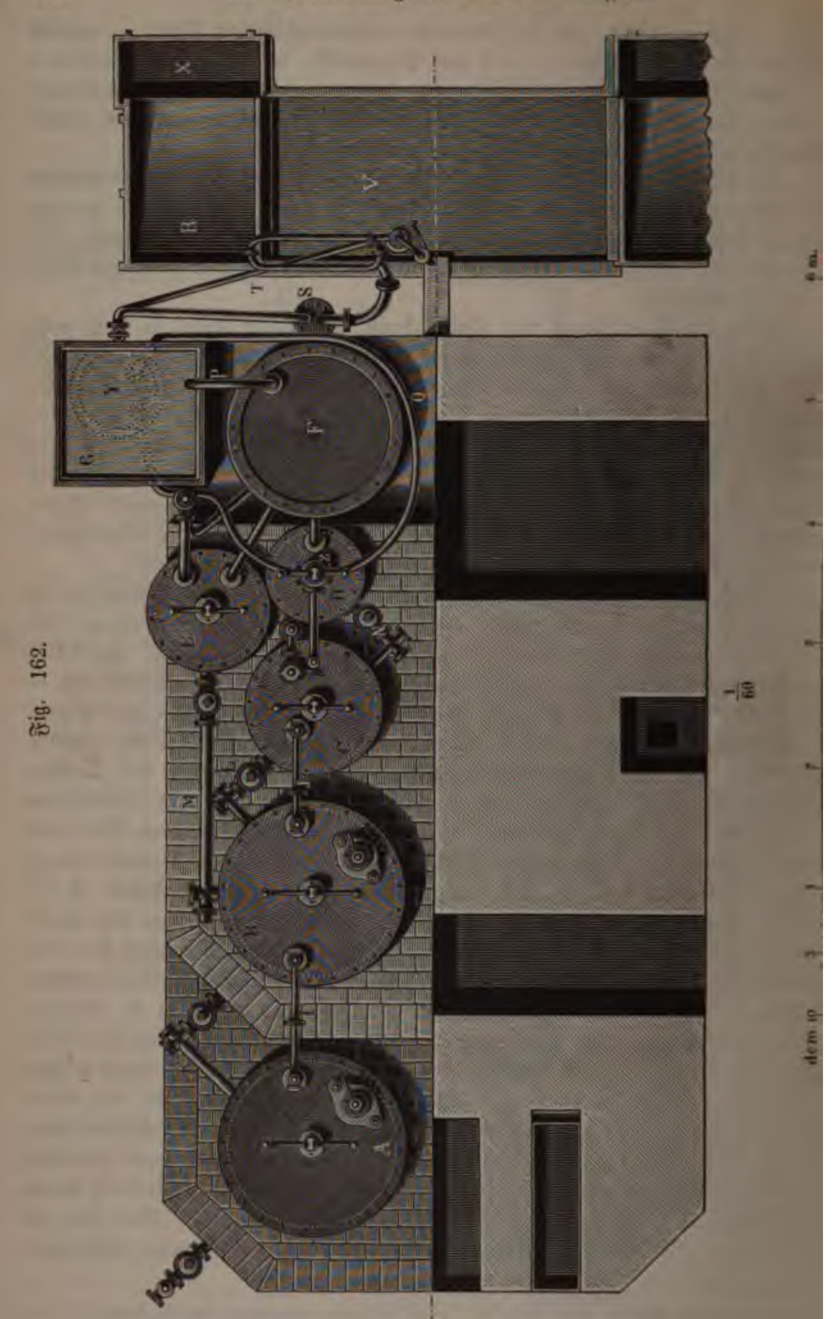
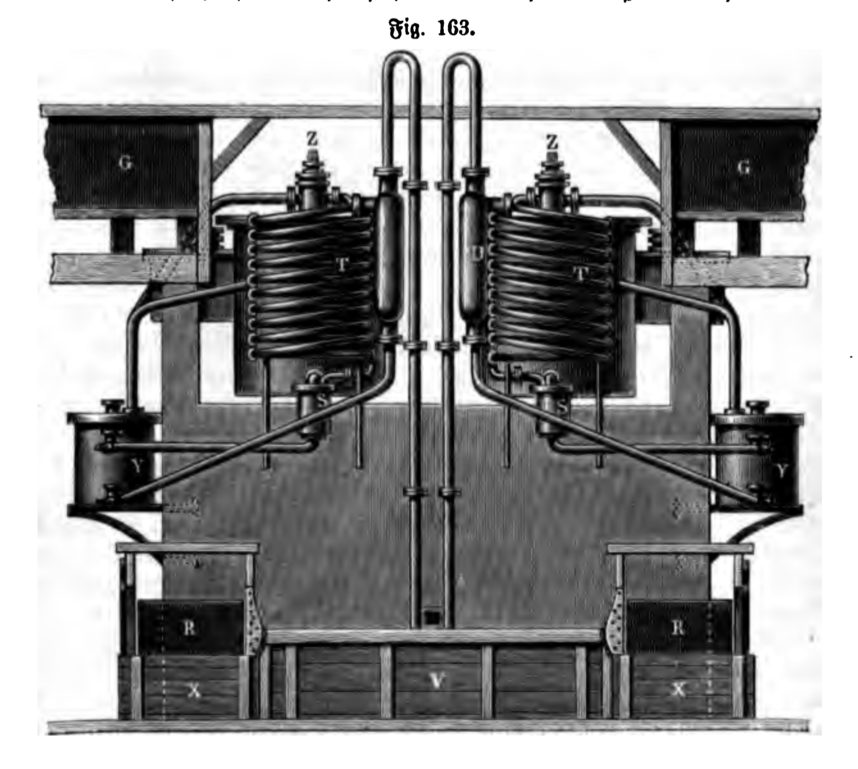


Fig. 162.

auf bleiernen geneigten Bühnen abtropfen gelassen und in einer geheizten Trockenstube auf Holzgestellen oder auf durch verlorenes Feuer geheizten Eisenplatten getrocknet.

Wenn sich in dem Gefäße *Y* eine hinreichende Menge Flüssigkeit durch Condensation angesammelt hat, also etwa einmal stündlich, stellt man auf einige Minuten den Dreiweghahn *Z* so, daß das Gas nicht mehr aus *D* nach der Schlange *F*, sondern nach *Y* streicht (wie es aus Fig. 162 und 163 ersichtlich ist). Der Druck desselben treibt dann die Flüssigkeit aus *Y* durch *O* nach *D*, so daß eine Pumpe hierfür entbehrlich ist. Das Rohr *O* muß natürlich in *Y* bis

Fig. 163.



fast auf den Boden reichen. Das Auslaufen des Inhalts von *A* und das Nachlaufen aus den übrigen Gefäßen *B*, *C* und *D* findet alle drei Stunden statt, wobei die Rührwerke beständig gehen.

Jeder Apparat wird mit 1200 Liter Gaswasser beschickt und in 24 Stunden werden 6 Operationen gemacht. Man braucht dazu für jede Beschickung 130 Liter gelöschten Kalk und 200 Liter Koks als Brennmaterial. Ein Cubikmeter Gaswasser von 2,5° Bé. giebt 70 kg Sulfat, jeder Apparat also täglich etwa 500 kg. Zu La Villette macht man täglich 10 Tonnen schwefelsaures Ammoniak in 10, und 5 Tonnen Ammoniakflüssigkeit in vier Mallet'schen Doppelapparaten.

Ein Uebelstand des Apparates ist es, daß das Schwefelwasserstoffgas ohne Weiteres in den Kamin geht; auch ist derselbe ziemlich unnöthig complicirt, und den neueren Apparaten von Grüneberg und Feldmann entschieden nachstehend.

A. Mallet hat seinen Apparat später dadurch verbessert, daß er die Kühlschlangen durch stehende Röhrenkühler ersetzte, ähnlich wie sie bei dem Benzolrectificationsapparate Fig. 123, S. 401, gezeigt worden sind; ferner durch Zufügung einer gewöhnlichen Rectificationscolonne.

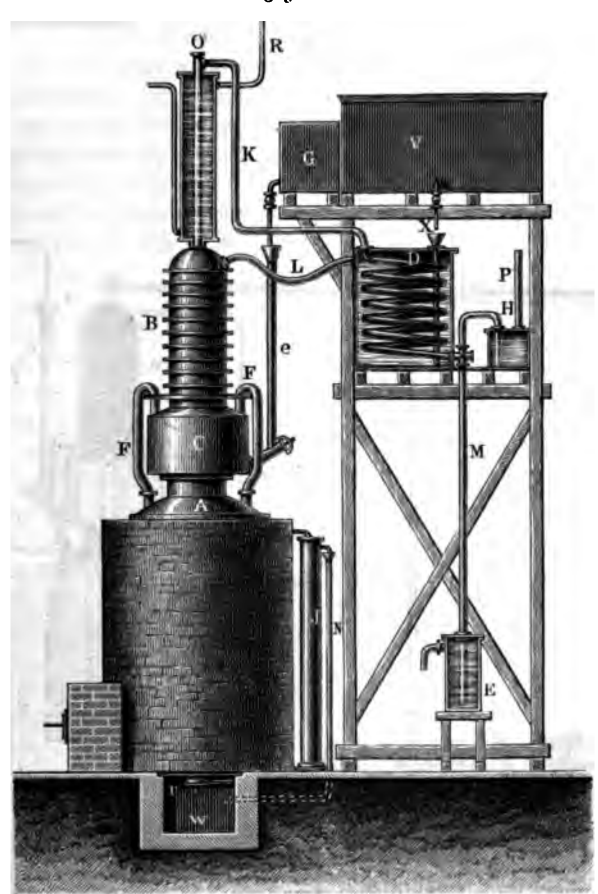
Solvay's Apparat.

Dieser (Fig. 164) besteht aus einem Kessel A, der durch Zwischenwände C in beliebig viele Abtheilungen getheilt ist. Jede Abtheilung besitzt einen Behälter E, welcher mit der zunächst liegenden Abtheilung unten durch ein Rohr verbunden ist. Am oberen Theile jeder Zwischenwand ist ein Rohr T eingesetzt, das sich nach unten erweitert und die Dämpfe unter die Flüssigkeit im nächsten Behälter leitet. Die Feuerung befindet sich in D. Das Ammoniakwasser kommt aus dem Behälter K, geht zunächst in einen kleinen Behälter G, durch welchen der Zufluß in den Vorwärmer mittelst des am Hebel R sitzenden Ventils und des Schwimmers X regulirt wird, und gelangt durch das Rohr M in den Kessel. Nehmen wir an, derselbe sei gleichmäßig bis O gefüllt. Entwickeln sich durch die Erwärmung der Flüssigkeit Dämpfe, z. B. in B^2, so treten dieselben durch T aus und nehmen eine bestimmte Menge der in dem ringförmigen Raume zwischen T und E^1 befindlichen Flüssigkeit mit über den Rand von E^1 nach B^1. Es ist somit eine bestimmte Menge Gaswasser aus B^1 nach B^2 durch die in der Abtheilung B^2 entwickelten Dämpfe gelangt; ebenso schreitet die Flüssigkeit von der Abtheilung B^2 nach B^3 durch die hier entwickelten Dämpfe fort; sie gelangt schließlich nach B^{13} und verläßt die letzte Abtheilung durch das Rohr U. Das Fortschreiten der Flüssigkeit hängt vorzüglich von dem passenden Verhältniß der Durchmesser der Saugrohre T und der Gefäße E ab. Die in die letzte Kammer B gelangten Dämpfe treten durch das Rohr V in ein Schlangenrohr J, das durch Ammoniakwasser gekühlt wird, und werden nach dem Durchgang durch einen Wascher Q nach dem Absorptionsapparate geleitet. Der Schwimmer X regulirt den Zufluß des Gaswassers in den Kessel; er senkt sich um so mehr, je mehr sich die in dem Condensator befindliche Flüssigkeit durch die abziehenden Dämpfe erwärmt, und läßt eine um so größere Menge Gaswasser durch das Ventil S eintreten, je rascher die Destillation erfolgt. Wird die Feuerung unterbrochen, so entwickeln sich keine Dämpfe; der Inhalt der einzelnen Abtheilungen schreitet nicht mehr nach der Abflußkammer fort und der Flüssigkeitsspiegel im Kessel steigt; gleichzeitig hebt sich auch der Schwimmer, und das Ventil S schließt endlich den Zufluß des Gaswassers ganz ab. Der Apparat von Solvay ist besonders dazu bestimmt, schwache Ammoniakwässer auf einen Gehalt von circa 15 Proc. Ammoniak zu concentriren. Die bisher angewendeten Dimensionen des Apparates sollen nach einer Angabe von Hanrez in 24 Stunden 12, 24 und 48 cbm Gaswasser von 2 bis 3° Bé. mit einem Brennmaterialaufwand von 27 bis 36 kg

die Oberfläche des Rohres anbrennen könnte; die Rohrwandungen von *a*, ebenso wie die auch vor dem directen Feuer geschützten Wandungen von *C* können mithin nicht durch die Hitze leiden.

Von dem Boden von *a* aus steigt die Flüssigkeit durch den Siebboden *d* in die Höhe, fließt oben in den Außenkessel *A* über und wird dort erhitzt; die Dämpfe strömen durch *FF* nach *C*, wie erwähnt. Von dem Boden von *A* fließt

Fig. 165.



die jetzt des Ammoniaks ganz beraubte Flüssigkeit durch das Rohr *h* in ein tiefes Gefäß *J*, dessen Inhalt als Wasserverschluß dient, und fließt aus diesem durch *N* in einen Abzugscanal. Alles dies geschieht continuirlich: die Speisung mit Gaswasser durch *L*, das Ueberfließen des Phlegmas durch *N*, und das Entweichen von ammoniakalischen Dämpfen durch *k*.

Um eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium (z. B. für die Ammoniaksodafabrikation) darzustellen, dient der Apparat

per Cubikmeter auf die angegebene Stärke concentriren. Das aus dem Rohr r heiß abfließende Wasser kann zum Vorwärmen kalten Gaswassers gebraucht werden.

Es sei übrigens auch auf den Ammoniakentwickelungsapparat von Solvar hingewiesen, welchen er in seinem System der Ammoniaksodafabrikation anwendet[1]; doch ist dieser, wie es scheint, für Gaswasser weniger brauchbar.

Grüneberg's Apparat

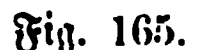
gehört zu den besten, ist aber mehrmals umgeändert worden. Sein älterer Apparat[2], aus drei über einander stehenden Kesseln bestehend, ist durch einen neueren Apparat[3] überholt worden, und soll deshalb nur der letztere hier beschrieben werden, wie er schon in 13 Fabriken mit vollem Erfolge fungirt. Ein Hauptvortheil desselben ist der, die Anlagerung von Kalkkrusten an der Heizfläche der Kessel zu verhüten, und die Entfernung der Kalkrückstände ohne allen Zeitverlust zu gestatten. Die Fig. 165 und Fig. 166 (a. S. 562) geben Ansichten desselben, theilweise im Durchschnitt. Ein stehender cylindrischer Kessel *A*, welcher von der Feuerstelle *g* aus durch Ringzüge geheizt wird, hat in seinem Innern ein verticales centrales Rohr *aa*, dessen unterer Theil unter den Boden von *A* und die Feuerzüge herabreicht und mittelst eines Siebbodens *d* und Ablaßhahnes *r* verschlossen ist. Ueber dem Kessel *A* befindet sich ein Gefäß *C*, welches aus dem Reservoir *G* durch *e* mit Kalkmilch gespeist wird, und darüber eine Rectificationscolonne *B* von der bekannten, aus der Spiritusfabrikation hergenommenen Art. Die Röhren *FF* gehen von dem Deckel des Kessels *A* aus, treten in das Kalkmilchgefäß *C* ein und enden nahe über dessen Boden mit vielen kleinen Löchern. Durch sie werden die in *A* erzeugten Dämpfe in die Kalkmilch geführt, welche sie beim Durchströmen stets aufgerührt halten; sie gehen dann weiter durch eine der Kammern der Colonne *B* nach der anderen. Diese Abtheilungen werden oben durch das Rohr *L* mit Gaswasser gespeist, welches nach und nach durch die Kammern von *B* herabfließt, während die aus *A* durch *C* entweichenden Dämpfe aufsteigen und sich innig damit mischen. Dadurch wird die herabströmende Flüssigkeit auf ihrem Wege allmälig erhitzt und mehr oder weniger ihrer flüchtigen Bestandtheile beraubt, während die aufsteigenden Dämpfe theilweise condensirt werden und sich mit der herabfließenden Lauge mischen; die uncondensirten Dämpfe, zugleich mit den aus der Flüssigkeit in *B* frei gewordenen, gehen durch das Rohr *k* ab. Von dem Boden der Colonne *B* fließt die Lauge, welche noch nicht flüchtige Ammoniaksalze enthält, durch eine Oeffnung in das Kalkgefäß *C* und mischt sich mit dessen Inhalt, indem die durch *FF* einströmenden Dämpfe eine fortwährende Agitation hervorrufen. Hierbei werden die Ammoniaksalze zersetzt und ein Theil des frei werdenden Ammoniaks geht mit durch *B* nach *k*. Die noch immer Ammoniak haltende Flüssigkeit gelangt durch das Ueberlaufrohr *cb* auf den Boden der inneren Röhre *a*, welche dem Feuer nicht ausgesetzt ist; daher ist keine Gefahr vorhanden, daß der mit der Flüssigkeit gemischte und sich unten absetzende Kalk

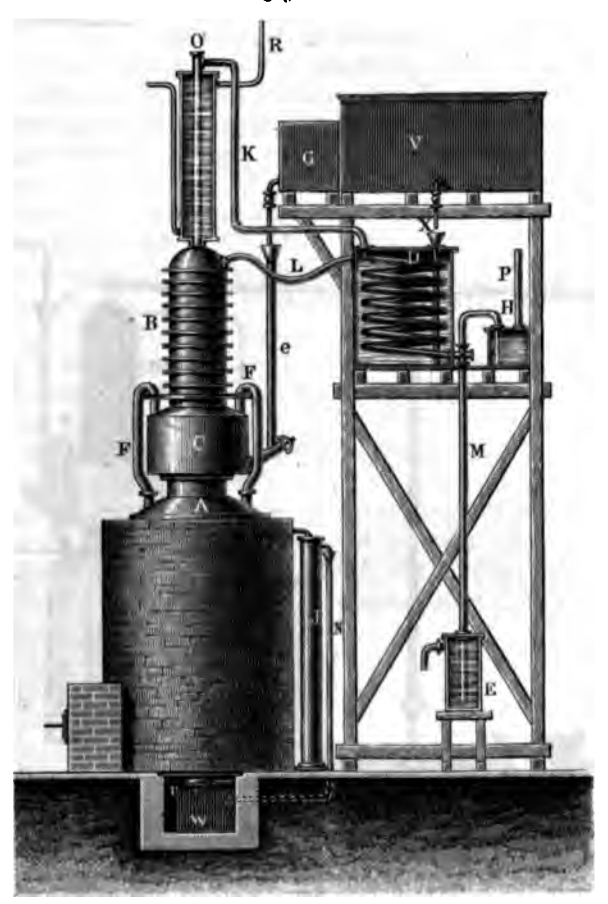
---

[1] Lunge, Handb. d. Sodaindustrie II, 652 ff. [2] D. R.-P. Nr. 35, 13. Juli 1877; Chem. Industrie 1878, S. 50. [3] D. R.-P. Nr. 9392; Dingl. Journ. 287, 49.

an die Oberfläche des Rohres anbrennen könnte; die Rohrwandungen von *a*, ebenso wie die auch vor dem directen Feuer geschützten Wandungen von *C* können mithin nicht durch die Hitze leiden.

Von dem Boden von *a* aus steigt die Flüssigkeit durch den Siebboden *d* in die Höhe, fließt oben in den Außenkessel *A* über und wird dort erhitzt; die Dämpfe strömen durch *FF* nach *C*, wie erwähnt. Von dem Boden von *A* fließt


Fig. 165.

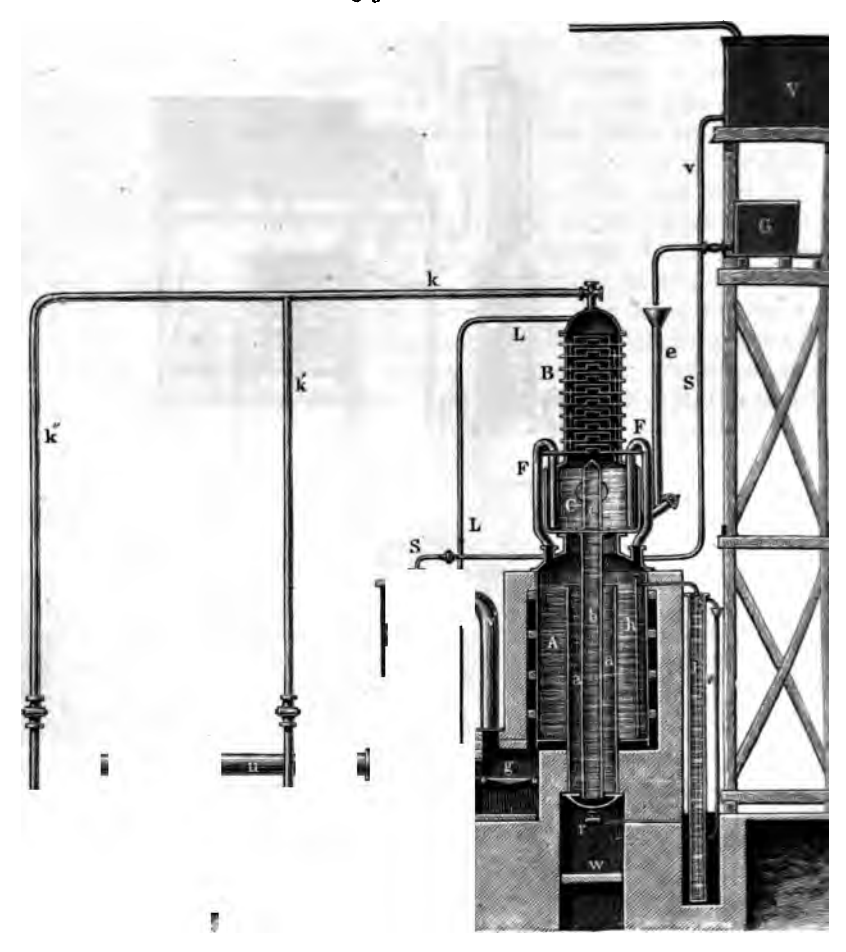


die jetzt des Ammoniaks ganz beraubte Flüssigkeit durch das Rohr *h* in ein tiefes Gefäß *J*, dessen Inhalt als Wasserverschluß dient, und fließt aus diesem durch *N* in einen Abzugscanal. Alles dies geschieht continuirlich: die Speisung mit Gaswasser durch *L*, das Ueberfließen des Phlegmas durch *N*, und das Entweichen von ammoniakalischen Dämpfen durch *k*.

Um eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium (z. B. für die Ammoniaksodafabrikation) darzustellen, dient der Apparat

Fig. 165 (a. v. S.). Die Dämpfe steigen durch ein Kühlrohr *O* in eine Kühlschlange im Gefäße *D*, wo sie sich zu Ammoniakflüssigkeit condensiren, welche in ein Gefäß *E* abfließt, während das uncondensirte Gas in ein Gefäß *H* geht, dessen Inhalt einen Wasserverschluß bildet. Das hier nicht condensirte Gas entweicht durch *P*. Das Gefäß *D* ist geschlossen; die darin befindliche Schlange wird durch frisches Gaswasser gekühlt, das aus dem Reservoir *V* durch das Trichterrohr *X*

Fig. 166.



einfließt. Das hier warm werdende Gaswasser geht durch *L* in die Colonne *B*. Das Kühlrohr *O* dient als Regulator der Concentration. Je mehr es dadurch abgekühlt wird, daß durch *R* kaltes Wasser in den es umgebenden Mantel geleitet wird, desto mehr Wasserdampf wird in *O* zu flüssigem Wasser condensirt, welches in die Colonne *B* zurückfließt, und desto concentrirtere Ammoniaklösung wird aus *D* ausfließen. Man kann also die Stärke des letzteren beliebig reguliren.

Wenn man gleich Salmiakgeist darstellen wollte, so müßten die Dämpfe aus der Colonne in eine Reihe von mit Kalkmilch gefüllten Waschgefäßen und schließlich in ein gekühltes Absorptionsgefäß geleitet werden.

Zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak wird der Apparat Fig. 166 benutzt. Hier gehen die ammoniakalischen Dämpfe aus k abwechselnd durch die Röhren k' und k'' zu den Schwefelsäure enthaltenden Gefäßen K' und K''. Durch die Verbindung des Ammoniaks mit der Säure wird bedeutende Hitze entwickelt, so daß das überschüssige Wasser verdampft (wenn die Säure nicht unter 55 bis 60° stark ist). Dieser Wasserdampf mit übelriechenden Gasen (CO_2, H_2S rc.) gehen durch das weite Rohr u fort und in das Gefäß E, wo ihre Hitze zum Vorwärmen des Gaswassers dient, das bei S in einer Schlange oder einer Anzahl von Röhren durchgeleitet wird, um durch L in die Colonne zu steigen. Aus E gehen die uncondensirten Gase durch ein Rohr r' in die Feuerstelle g, wo der Schwefelwasserstoff rc. verbrennt. Das sich in K' und K'' ausscheidende Ammoniumsulfat wird in das mit doppeltem Boden versehene Abtropfgefäß Y gebracht; die Mutterlauge sammelt sich in M an..

Man verbraucht für jede Tonne Gaswasser etwa 50 kg Kohlen zur Heizung. Zur Bedienung eines 10 Tonnen Gaswasser verarbeitenden Apparates braucht man zwei Mann. Ein solcher Apparat ist ohne Kalkgefäß 3 m hoch, 1,5 m breit, die Colonne und Kalkgefäß noch 2,5 m hoch. Er kostet etwa 3500 bis 4000 Mk. An Kalk braucht man 15 bis 20 Proc. des erzeugten schwefelsauren Ammoniaks, je nach Qualität des Gaswassers.

Einige kleinere Verbesserungen dieses Apparates sind in den Patenten Nr. 15 446 und 18 852 beschrieben.

Die folgenden praktischen Erfahrungen mit Grüneberg's Ammoniakapparaten sind von Kunath und Blum beschrieben worden [1]). In Danzig wurde ein solcher Apparat zum Kostenpreise von 8000 Mk. errichtet, einschließlich der Veränderungen an den Gebäuden und der Errichtung eines Schornsteins. Das Resultat eines Jahresbetriebes damit war:

Einnahme.

57 508 kg schwefelsaures Ammoniak		22 315,82 Mk.

Ausgaben.

Zinsen von 8000 Mk. zu 5 Proc.	400,00 Mk.	
Amortisation	400,00 „	
59 748 kg Schwefelsäure (1/2 50°, 1/2 60°)	5468,63 „	
11 000 kg Kalk	427,00 „	
7 537,5 kg Koks	150,75 „	
191 hl Breeze	57,30 „	
117 hl Koksgrus	5,85 „	
Löhne, Verpackung rc.	1173,34 „	
Reparatur eines Bleikastens	8,00 „	8 090,87 „
Gewinn		14 224,95 Mk.

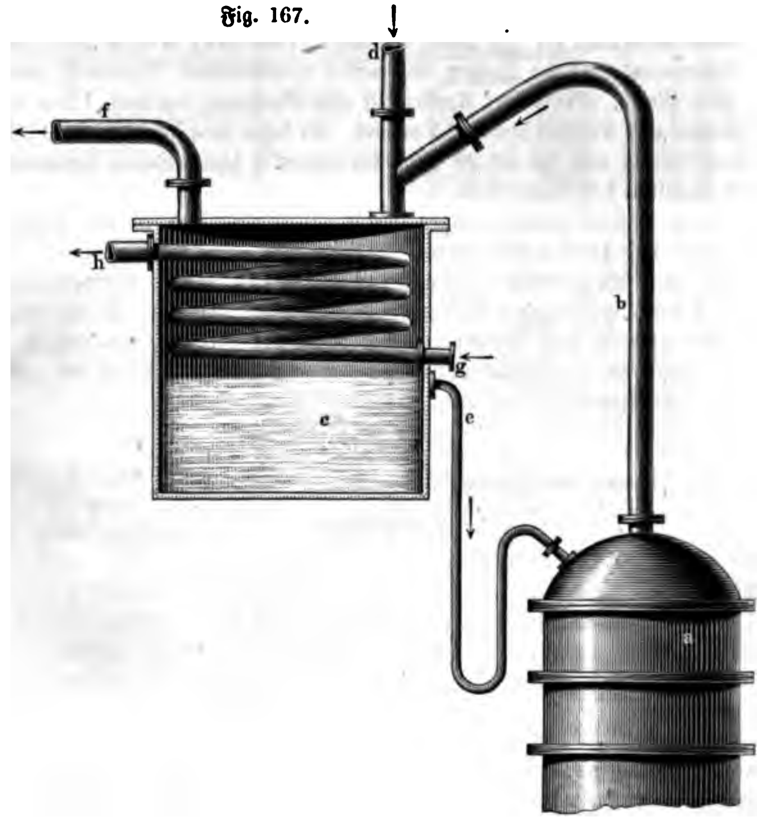
[1]) Wagner-Fischer's Jahresber. 1884, S. 311.

Für jede Tonne vergaster Kohle wurden 6,24 kg fertiges Salz erhalt
Für die Graudenzer Gasanstalt calculirt sich bei einer Jahresproduction v
5500 kg Ammoniumsulfat die Ausgabe für je 100 kg auf:

100 kg 60° Schwefelsäure	9,0 Mk.
100 „ Kohle	1,6 „
20 „ Kalk.	0,4 „
Verpackung	0,5 „
Löhne und Verwaltung.	3,0 „
Reparaturen	2,0 „
Fuhrlöhne u. dgl.	1,0 „
Amortisation und Zinsen	6,0 „
	23,5 Mk.

Folgende weitere Angaben verdanke ich directen Mittheilungen von He
Dr. Grüneberg in Cöln. Die beiden Kessel *A* und *C* werden jetzt in ein

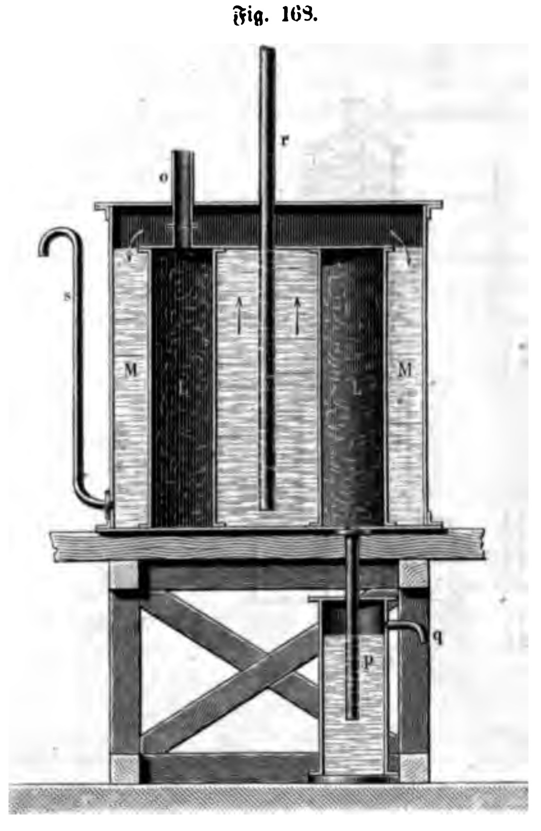
Fig. 167.



Stück von cylindrischer Form gemacht. Der Kalk wird jetzt mittelst einer Me
branpumpe als gesiebte Kalkmilch eingeführt. Der Kalkmilchbehälter ist

längliches eisernes Gefäß mit einer verticalen, aus einem feinen Siebe bestehenden Zwischenwand. Das rohe Gaswasser wird jetzt allmälig auf dem in Fig. 167 verdeutlichten Wege vorgewärmt. *a* ist der Obertheil der Colonne, *b* das Gasrohr, *c* der Gaswasser-Vorwärmer, *d* Einströmung des kalten Gaswassers; *e* Ueberlauf desselben und Einlauf in die Colonne; *f* Abzugsrohr für das gekühlte Gas. Beim Vorwärmen des Gaswassers nach diesem Verfahren muß man die Säure im Saturator 60° stark nehmen. Wenn man schwächere Säure (von 50° Bé.) nimmt, so muß die Vorwärmung des Gaswassers durch die Abhitze der Gase aus dem Saturator geschehen, damit in diesem genügende Verdampfung eintritt. Will man concentrirtes Gaswasser machen, so müssen die Gase möglichst abgekühlt werden, und zu diesem Zwecke befindet sich im oberen Theile des Gefäßes *c* eine Kühlschlange *gh*, durch welche fortwährend kaltes Wasser fließt.

Fig. 168.



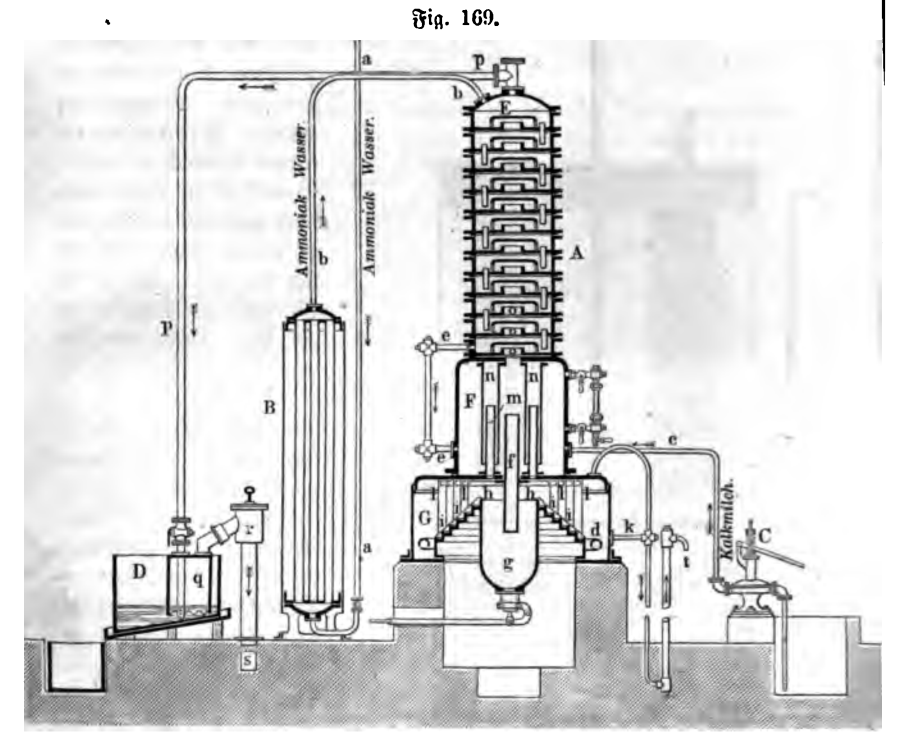
Die Schlange *D* in Fig. 165, welche sich zuweilen durch Krystallisation von kohlensaurem Ammoniak verstopft, ist durch den in Fig. 168 versinnlichten Kühler mit inwendiger und auswendiger Kühlung ersetzt worden. *L* ist ein ringförmiges eisernes Gefäß, umgeben von einem äußeren *M*. Die ammoniakalischen Dämpfe treten bei *o* ein, condensiren sich in *L*, und die sich condensirende Flüssigkeit läuft bei *p* in einen Wasserverschluß ab, aus dem sie bei *q* in die Versandtgefäße überläuft. Das Kühlwasser tritt durch *r* am Boden des Gefäßes ein, läuft über den Ringkühler *L* in den äußeren Raum *M* und fließt von diesem durch *s* ab.

Ein vollständiger Apparat für schwefelsaures Ammoniak mit Bleikasten, Gaswasser-Vorwärmer *rc.* für 10 Tonnen Gaswasser kostet jetzt 3500 Mk., und es sind über 50 derselben in Thätigkeit.

Während die älteren Grüneberg-Apparate für directe Feuerung bestimmt sind, eignen sich die von Grüneberg und Blum patentirten (D. R.-P.

Nr. 33 320) besser für alle Fälle, wo man über Dampf disponirt, Fig. 169 zeigt diesen Apparat, wie er zur Darstellung von Ammoniumsulfat bestimmt ist. *A* ist die Blase, *B* der Vorwärmer, *C* die Kalkpumpe, *D* der Saturator. Das Gaswasser tritt in den Vorwärmer *B* durch das Rohr *a* ein, und geht dann durch *b* in die Colonne *E*. Die Blase *A* vereinigt die drei Theile des alten Apparates in einem Stücke. Die obere Colonne *E* dient zur Austreibung der flüchtigen Ammoniaksalze; das Gefäß *F*, in welches man durch die Pumpe *C* und Röhre *c* Kalkmilch einpumpt zur Austreibung des fixen Ammoniaks, und der Kessel *G*, mit seinem eigenthümlich abgetreppten Conus, dazu, die Flüssigkeit in

Fig. 169.



dünnen Schichten mittelst der Dampfschlange *d* zum Sieden zu bringen, und dadurch das letzte Ammoniak zu verjagen.

In dem Vorwärmer *B* findet das erste Erhitzen der Flüssigkeit durch die heißen Gase und Dämpfe aus dem Sättigungsgefäß *D* statt; diese gehen durch die Glocke *q*, das Rohr *rs* und die inneren Röhren von *B*, während das in *a* ankommende Gaswasser in *B* aufsteigt. Es tritt dann durch *b* oben in die Dephlegmationscolonne *E* ein und findet darin seinen Weg von einer Kammer zur anderen, bis es durch das Rohr *c* in das Kalkgefäß *F* gelangt. Von hier läuft es durch das Rohr *f* in den Schlammfang *g*, fließt hier wieder auf allen Seiten bei *hh* über und läuft auf dem Conus *l* von Stufe zu Stufe abwärts;

durch das Rohr *k* läuft es dann continuirlich und vollkommen erschöpft in den Ueberlauf *t*.

Der Dampf macht den umgekehrten Weg wie die Flüssigkeit, nämlich entlang den Stufen von *l*, hinauf im Rohre *m*, und durch *n* in das Kalkgefäß *F*. Von hier steigt der mit Ammoniak gemischte Wasserdampf in die Colonne *E* und durchströmt eine Kammer nach der anderen, um zuletzt aus *p* auszutreten. Dieses Rohr *p* geht in den mit Schwefelsäure gefüllten Sättigungskasten *D*; die hier frei werdenden Gase sammeln sich in der Glocke *q* und gehen durch *r* und *s* in den Vorwärmer *B*, wo sie ihre Wärme an das frische Gaswasser abgeben und ihren Wasserdampf als condensirtes Wasser abscheiden. Zuletzt werden sie durch ein in der Zeichnung nicht sichtbares Rohr in eine Feuerung geführt, um dort verbrannt zu werden, oder werden nach irgend einem anderen der früher erwähnten Verfahren (S. 534 ff.) behandelt.

Der wesentlichste Punkt bei diesem Apparate ist der abgetreppte Conus, durch welchen die herablaufende Flüssigkeit in immer dünneren Schichten ausgebreitet wird und zuletzt dem in dünnen Strahlen aufsteigenden Dampf begegnet, wodurch die letzten Spuren von Ammoniak ausgetrieben werden.

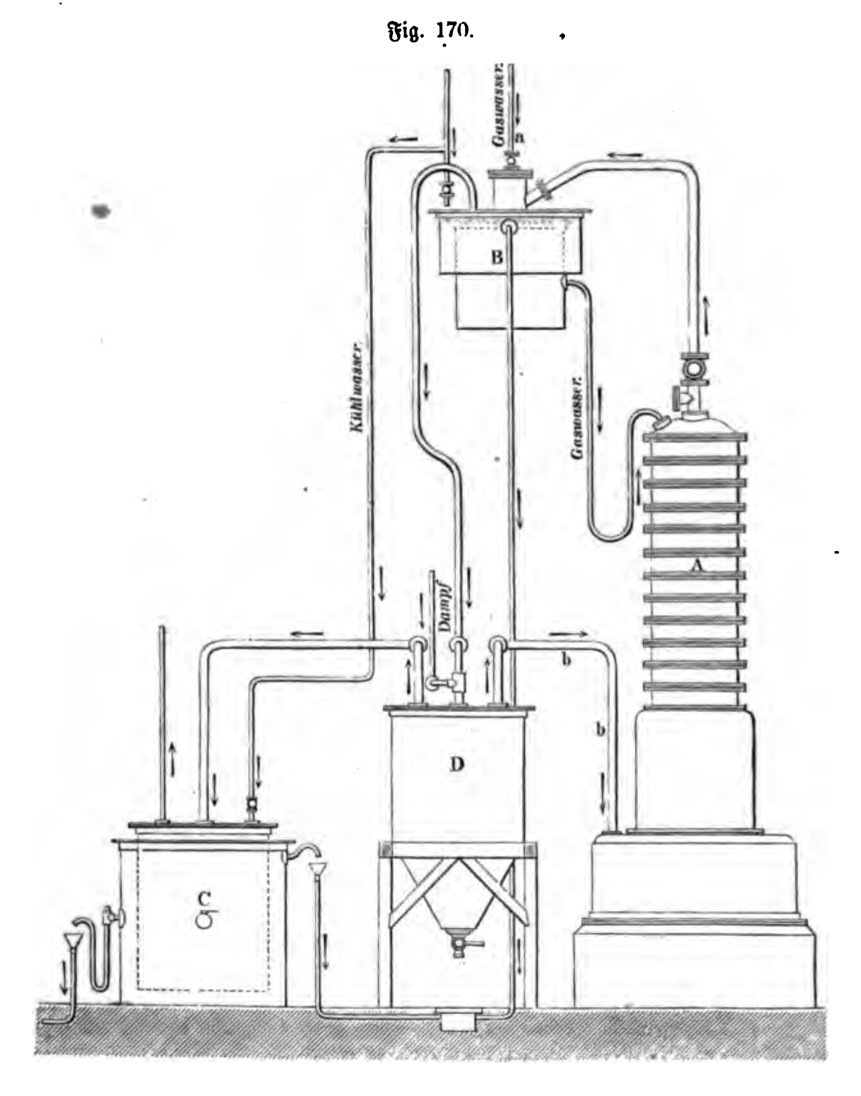
Eine vermeintliche weitere Verbesserung des Grüneberg-Blum'schen Apparates war die, das Kalkgefäß um die Treppencolonne herum anzulegen, um die Hitze besser auszunutzen und zugleich die Höhe des Apparates zu vermindern[1]). Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Vortheile durch weit größere Uebelstände (Anbrennen von Kalk 2c.) aufgewogen werden, und ist deshalb diese Construction wieder aufgegeben worden.

Der Apparat Fig. 170 (a. f. S.) dient zur Darstellung von concentrirtem Gaswasser und als Zwischenapparat zur Darstellung von Salmiakgeist. Hier tritt das Gaswasser in das Gefäß *B* durch *a* ein; *B* dient erstens zum Kühlen der von der Blase *A* kommenden Ammoniakdämpfe, und zweitens zur Vorwärmung des durch *a* ankommenden Gaswassers. Von hier geht das Gaswasser durch ein S-förmiges Rohr in den Obertheil der Blase *A*. Die abgekühlten Ammoniakdämpfe, welche aus *B* austreten, werden entweder direct in den nach Fig. 168 construirten Kühler *C* geführt, wo sie durch Abkühlung mit kaltem Wasser von innen und außen zu concentrirtem Ammoniakwasser condensirt werden; oder, wenn man eine sehr concentrirte Flüssigkeit (bis 24 Proc. NH_3) bedarf, läßt man die Dämpfe aus *B* zuerst durch das Kalkgefäß *D* und erst dann nach *C* gehen. Die (zwei) Kalkgefäße *D* dienen zur Entfernung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff und sind unentbehrliche Zwischencylinder für die Fabrikation von Salmiakgeist; aber sie sind ebenso unentbehrlich, wenn concentrirtes rohes Ammoniakwasser von über 18 Proc. NH_3 gemacht werden soll, da oberhalb dieses Gehaltes das Ammoniumcarbonat auskrystallisiren und daher bei höherer Concentration nicht eine flüssige, sondern eine breiförmige Masse entstehen würde, wenn man nicht CO_2 und H_2S

[1]) Die detaillirte Zeichnung dieser Modification des Apparates findet sich in Alb. Fehrmann's „Ammoniakwasser" (Vieweg 1887), S. 66, Fig. 26. Dieselbe war mir schon längst von Herrn Dr. Grüneberg freundlichst zur Disposition gestellt worden, ist aber hier nicht gegeben, da sie nach der im Text erwähnten, von ihm selbst herrührenden, Auskunft als unbrauchbar zu bezeichnen ist.

entfernte, was in dem oberen Theile von *A*, wo kein Kalk vorhanden ist, nicht geschehen ist. Es sind zwei Gefäße *D* neben einander vorhanden, so daß man, wenn der Kalk verbraucht ist, durch veränderte Hahnstellung die Dämpfe sofort

Fig. 170.



in das andere eintreten lassen kann. Wenn dieser Wechsel ausgeführt worden ist, so bläst man Dampf in das erste Gefäß, um das darin enthaltene Ammoniak auszutreiben und es durch das Rohr *b* in die Blase zu schicken. Nun entleert man das Gefäß und beschickt es wieder mit frischem Kalk, um bereit zu sein, sobald das andere Gefäß seine Schuldigkeit gethan hat.

Der speciell zur Darstellung von Salmiakgeist bestimmte Apparat wird unter dieser Classe beschrieben werden.

Diese Ammoniakblasen werden in sechs verschiedenen Größen, zur Destillation von 6000 bis 30 000 Liter Gaswasser, in 24 Stunden angefertigt. Nach zuverlässigen Zeugnissen functioniren sie sehr gut; in dem ablaufenden Wasser wird im Durchschnitt nur 005 Proc. NH_3 gelassen; sie brauchen wenig Dampf und wenig Arbeit, und verursachen keinen Gestank und keine Mühe.

Watson Smith[1]) giebt folgende Berechnung über die Verarbeitung der bei der Destillation von 35 000 t Kohlen gewonnenen 3500 t Gaswasser vom specif. Gew. 1,027 in einem Grüneberg-Blum-Apparate.

		Preis sh.	£	sh.	d.
Schwefelsäure von 60° Bé.	389 t	40	778	—	—
Kalk	71 „	12½	44	7	6
Arbeit 4 Mann 50 Wochen, à		25	250	—	—
Kohlen	175 „	8	70	—	—
Verpackung		—	155	12	—
Diverse Reparaturen		—	116	14	—
Amortisation auf 300 £ für Apparate, und 150 £ für Gebäude, zusammen 450 £, à 10 Proc.		—	45	—	—
Zinsen auf 450 £ und 100 £ für Boden, à 5 Proc.		—	27	10	—
Gaswasser von 1,027	3500 „	12	2100	—	—
Gesammtkosten			3587	3	6

	£	sh.	d.
Ausbringen, schwefelsaures Ammoniak 389 t à 11 sh.	4279 £	— sh.	— d.
Abzug der Kosten	3587 „	3 „	6 „
Gewinn	691 £	16 sh.	6 d.

oder etwa 14000 Mk.

Feldmann's Apparat.

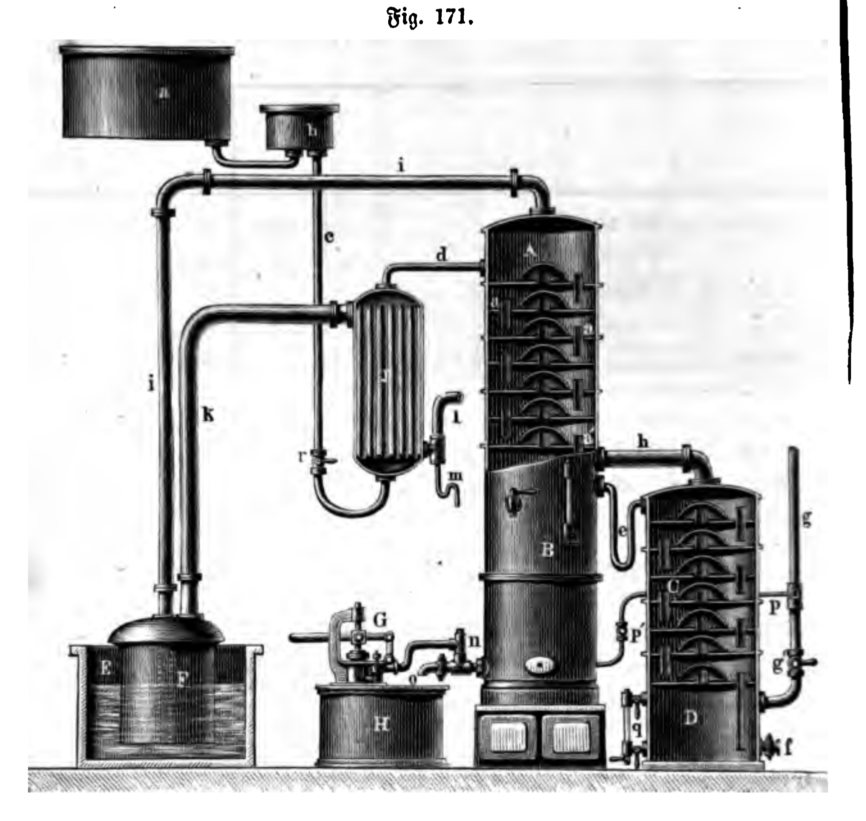
Dr. A. Feldmann aus Bremen hat einen Ammoniakdestillationsapparat construirt (D. R.-P. Nr. 21 708), welcher sich ebenfalls sehr bewährt hat, und wovon im Mai 1886 48 Stück in verschiedenen Ländern in Thätigkeit waren. Es ist eine Dampfblase, geeignet zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak, Salmiakgeist oder concentrirtem Gaswasser. Sein Princip ist das einer conti-

[1]) Industries 1886, p. 242.

nuirlich wirkenden Colonne, in der sowohl das flüchtige als auch das durch Kal‑ frei zu machende fixe Ammoniak ausgetrieben wird. Im Uebrigen ist das Princip der Dephlegmationscolonne dasselbe wie bei allen analogen Apparaten. Der Apparat braucht verhältnißmäßig wenig Raum, nämlich ein solcher zur Destillation von 8 bis 10 t Gaswasser in 24 Stunden 5 × 4 × 3 m.

Er besteht aus der Colonne *A*, dem Zersetzungsgefäße *B* und der Colonne *C*. Das Gaswasser fließt aus dem Vorrathsbehälter *a* in den Speisetrog *b*, dessen Zweck es ist, einen regelmäßigen Abfluß in die Colonne *A* durch das Rohr *c*,

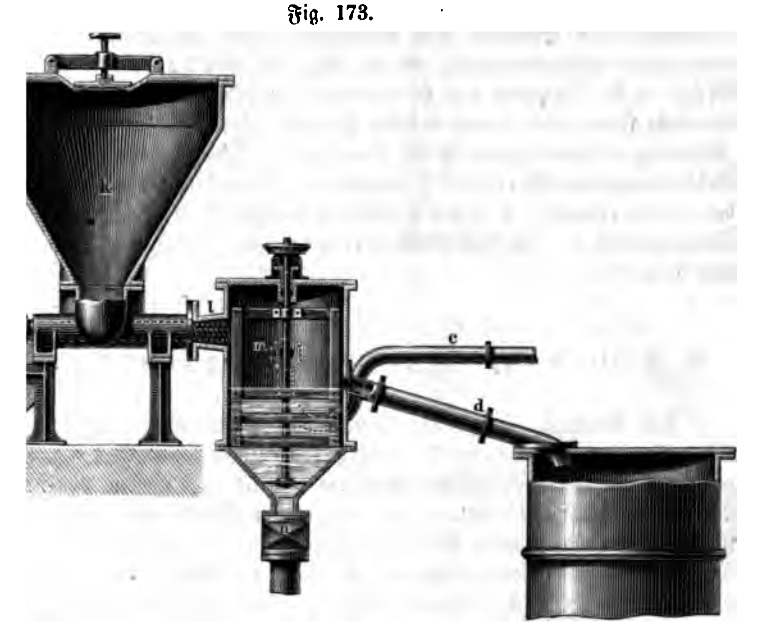
Fig. 171.



den Röhren-Vorwärmer *J* und das Rohr *d* zu erreichen. Hier geht es durch die Ueberlaufsröhren *a* von einer Kammer nach der anderen, wird durch den entgegenströmenden Dampf erhitzt und der flüchtigen Ammoniaksalze beraubt. Durch ein langes Ueberlaufsrohr gelangt es zuletzt fast auf den Boden des Zersetzungsgefäßes *B*. In dieses wird durch eine Pumpe Kalkmilch eingepumpt und mittelst eines Dampfrührers mit der einlaufenden Flüssigkeit fortwährend gut gemischt. Der Eintritt des Dampfes ist so regulirt, daß das zersetzte Gaswasser oben aus *B* auslaufen muß, und mittelst eines zur Unterdrückung des Aufschäumens angebrachten Siebes geht es gemengt und, von überschüssigem Kalk befreit, durch *e* in die

oniakalischer Flüssigkeiten mit Kalk zu construiren, bei der man die
en nicht, wie dies bei der Behandlung von Cloakeninhalt nöthig ist,
he abklären lassen muß, und wobei man die Kalkbehandlung nicht
onderen Gefäße übertragen muß. Sein Apparat ist in Fig. 172
Eine gewöhnliche Colonne *b b'*, überragt von einem Dephleg-
dient zur Austreibung des flüchtigen Ammoniaks. Von hier läuft
gkeit *c* in den Apparat Fig. 173, wo die Vermischung mit Kalk.
teht aus einem geschlossenen Trichter *k*, beschickt mit einer für mehrere
hinreichenden Menge Kalk, einer endlosen Schraube *l*, welche den
en Mischer *m* transportirt, wo er mit dem bei *c* eintretenden Ammoniak-
nischt wird, welches den Kalk löscht und ihn im suspendirten Zustande

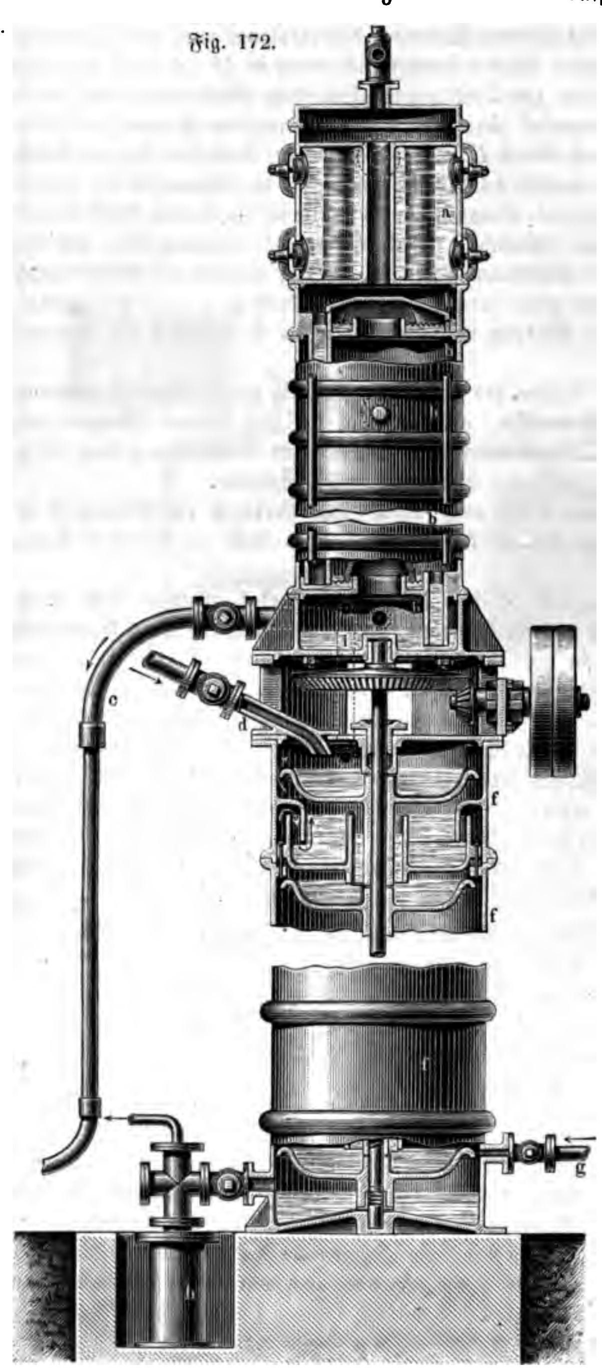
Fig. 173.



n die Colonne führt. Das Ventil *n* dient zur zeitweiligen Entfernung
öschten Stücken, Steinen zc. Die mit Kalk gemischte Flüssigkeit fließt
teren Colonne *f* (Fig. 172) von einem Becken in das andere; die im
dieser Colonne rotirende Welle hält mittelst der an ihr in jeder Kammer
ne angebrachten Schaber den Kalk in Suspension und verhindert den
n Krusten an die Becken. Die erschöpfte Flüssigkeit wird durch den
jen Reiniger *h* ausgestoßen; bei sehr unreinem Kalk muß man einen
fang einrichten, der von Zeit zu Zeit gereinigt wird.

besonderer Vorzug dieses Apparates soll der sein, daß er mit Aetzkalk
nd die Löschungswärme verwerthet, wobei er auch die Nothwendigkeit,
ilch durchzuseihen, umgeht; aber das scheint nicht zu dem wesentlichen
er „unverstopfbaren Colonne" zu gehören, welches augenscheinlich in der

Fig. 172.



Dampf zu thun. Dies ist besonders wichtig bei der Verwendung von Gaswasser zur Salmiak-Fabrikation, wo später so wenig Eindampfen als möglich eintreten sollte; aber es ist auch sehr nützlich für die Ammoniumsulfatfabrikation, weil es die Behandlung des Schwefelwasserstoffes erleichtert.

Von den Grüneberg'schen Apparaten, welche in ihrer neueren Gestalt dem Feldmann'schen in vielen Stücken sehr ähnlich sehen, unterscheidet sich der letztere wesentlich dadurch, daß bei ihm das Gaswasser nach Austreibung des flüchtigen Ammoniaks mit Kalk gesättigt und dann in klarem Zustande in einer zweiten Colonne des fixen Ammoniaks beraubt wird.

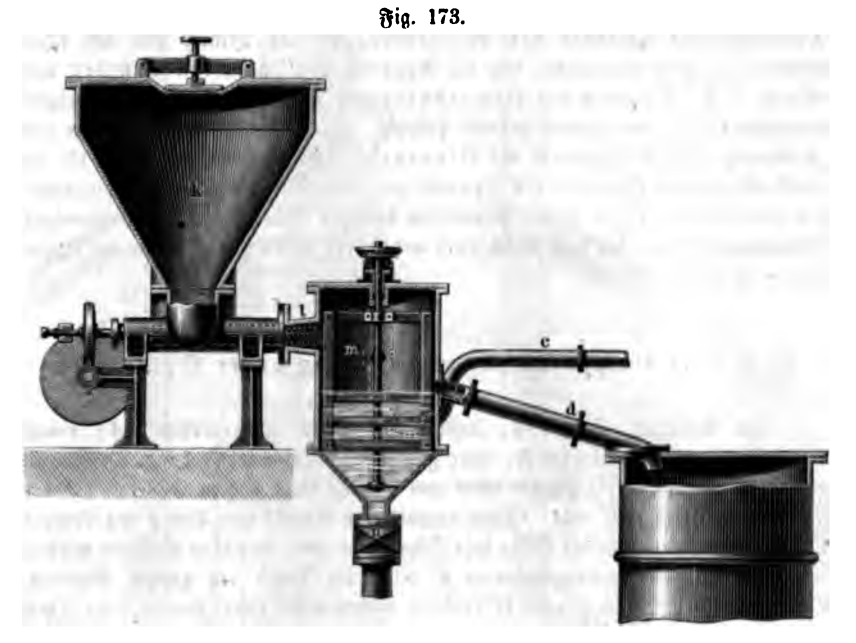
P. Mallet's Apparat (1884).

P. Mallet[1]) hat es sich zur speciellen Aufgabe gestellt, eine „unverstopfbare Colonne" zur Destilla-

[1]) Boulevard de la Villette, No. 52, Paris.

tion ammoniakalischer Flüssigkeiten mit Kalk zu construiren, bei der man die Flüssigkeiten nicht, wie dies bei der Behandlung von Cloakeninhalt nöthig ist, durch Ruhe abklären lassen muß, und wobei man die Kalkbehandlung nicht einem besonderen Gefäße übertragen muß. Sein Apparat ist in Fig. 172 gezeichnet. Eine gewöhnliche Colonne *bb'*, überragt von einem Dephlegmator *a*, dient zur Austreibung des flüchtigen Ammoniaks. Von hier läuft die Flüssigkeit *c* in den Apparat Fig. 173, wo die Vermischung mit Kalk. Dieser besteht aus einem geschlossenen Trichter *k*, beschickt mit einer für mehrere Stunden hinreichenden Menge Kalk, einer endlosen Schraube *l*, welche den Kalk in den Mischer *m* transportirt, wo er mit dem bei *c* eintretenden Ammoniakwasser gemischt wird, welches den Kalk löscht und ihn im suspendirten Zustande

Fig. 173.



durch *d* in die Colonne führt. Das Ventil *n* dient zur zeitweiligen Entfernung von ungelöschten Stücken, Steinen 2c. Die mit Kalk gemischte Flüssigkeit fließt in der unteren Colonne *f* (Fig. 172) von einem Becken in das andere; die im Centrum dieser Colonne rotirende Welle hält mittelst der an ihr in jeder Kammer der Colonne angebrachten Schaber den Kalk in Suspension und verhindert den Ansatz von Krusten an die Becken. Die erschöpfte Flüssigkeit wird durch den mechanischen Reiniger *h* ausgestoßen; bei sehr unreinem Kalk muß man einen Schlammfang einrichten, der von Zeit zu Zeit gereinigt wird.

Ein besonderer Vorzug dieses Apparates soll der sein, daß er mit Aetzkalk arbeitet und die Löschungswärme verwerthet, wobei er auch die Nothwendigkeit, die Kalkmilch durchzuseihen, umgeht; aber das scheint nicht zu dem wesentlichen Princip der „unverstopfbaren Colonne" zu gehören, welches augenscheinlich in der

rotirenden Welle liegt, die aber auch ihre Schattenseiten hat. Viele Fabrikanten ziehen einfachere Apparate ohne Maschinerie vor.

Special-Apparate zur Verarbeitung des Ammoniakwassers aus Cloakeninhalt (Spüljauche 2c.).

Eine große Anzahl von solchen wird von C. Vincent in Frémy's Encyclopédie Chimique, 2. Section, X. Band, 4. Thl., S. 14 ff., beschrieben. Die meisten derselben haben keine besonders empfehlenswerthen Züge, wie die älteren Apparate von Figuera, von Margueritte und Sourdeval u. a. m., oder aber es sind nur verschiedene Formen der Combination von Kesseln mit Dephlegmations-Colonnen und Vorwärmern, die im Princip von den schon beschriebenen nicht abweichen, wie die Apparate von Lair, von Sintier und Muhé u. A. Derjenige von Hennebutte und Vauréal hat eine sehr eigenthümliche Form, aber immer dasselbe Princip. Ich muß für Beschreibungen und Zeichnungen dieses Apparates auf Vincent's Schrift verweisen, ebenso für die Beschreibung von Chevalet's Apparat zur Behandlung von dicker Spüljauche, des „tout-venant", d. h. des gesammten breiigen Gemisches von Cloakeninhalt, Düngergruben 2c. Ich will jedoch zwei andere für diesen Zweck bestimmte Apparate beschreiben.

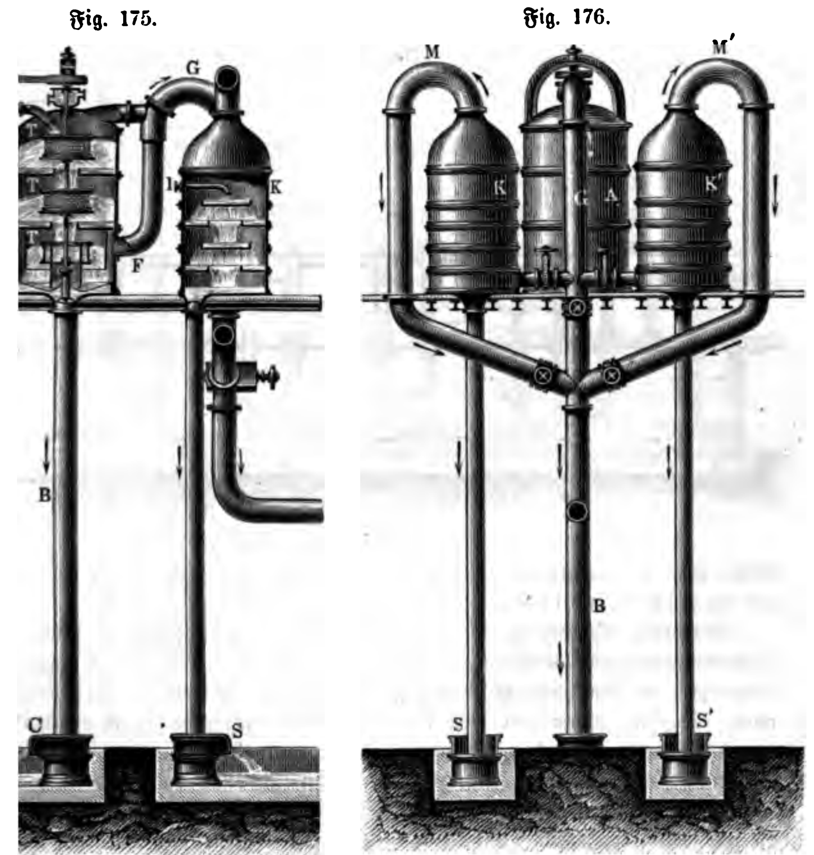
P. Mallet's Apparat zur Behandlung dicker Spüljauche.

Der Apparat, Fig. 174, besteht aus einem Röhrenerhitzer *A*; einem röhrenförmigen „Analyseur" *B*; einer gußeisernen Colonne *C*, 1,5 m im Durchmesser, welche als Dephlegmator dient und mittelst eines hohlen Gestelles auf der 2 m weiten Colonne *E* ruht. Diese enthält eine Anzahl von Becken mit Löchern in der Mitte; eine centrale Welle läßt Schaber in jeder einzelnen Kammer wirken. Der Schlamm-Abscheidungsapparat *F* bildet die Basis des ganzen Systems. Der Schlamm wird in Wagen *W* entleert, während der klare, siedend heiße Theil der erschöpften Flüssigkeiten in den Vorwärmer *A* und nach völligem Erkalten durch das Rohr *s* abfließt.

Der frische Cloakeninhalt wird durch eine Pumpe durch das Rohr *a* in den Vorwärmer *A* geschafft und geht durch dessen Röhren hindurch; auf seinem Wege wird er durch das heiße Abwasser erhitzt, das in der umgekehrten Richtung circulirt, ehe es durch *s* abfließt. Die Jauche steigt dann durch das 10 cm-Rohr *b* in den Analyseur *B*, in dem sie durch die aus dem Rectificator *C* kommenden Dämpfe weiter erhitzt wird; sie tritt dann durch das *S*-Rohr *c* in die zehnte Kammer der Colonne *C* ein und sinkt in dieser herab und gelangt durch *d* in die Rührcolonne *E*. Während dieser Zeit werden die flüchtigen Ammoniaksalze durch die aus *E* kommenden heißen Dämpfe ausgetrieben und entweichen durch *L*, gehen durch den Rectificator *C*, wo sie sich mit Ammoniak anreichern, dann in den Analyseur *B*, wo sie das letzte Wasser abgeben und entweichen zuletzt durch

die Säure doch gesättigt wird. Die Lösung des schwefelsauren Ammoniaks
: durch die Säule hinab und durch den Heber S in ein Krystallisirgefäß. Die
ren M und M' führen die übelriechenden Gase ab, welche durch die Luft-
pen abgesaugt, von Feuchtigkeit durch Abkühlung befreit und wie gewöhnlich

Fig. 175. Fig. 176.



rannt werden. Die sich dabei condensirende, etwas Ammoniak enthaltende
sigkeit wird in den zunächst zu beschreibenden Apparat geschickt.

Fig. 177 (a. f. S.) zeigt denjenigen Theil von Lencauchez's Apparat, in wel-
die „fixen" Ammoniaksalze behandelt werden. Es ist ein horizontaler Cylinder
3 m Durchmesser und 10 m Länge, mit der Länge nach durchgehender Welle
Rührflügeln zum Durchmischen der Flüssigkeit mit Kalkmilch. Zwischen den
jeln befinden sich sieben Scheidewände, *cc*, zur Verminderung der Durch-
gsgeschwindigkeit der Gase, welche den Cylinder in acht gleich große Kammern
en. Die erste Scheidewand von links aus reicht bis zum Centrum des Cylin-
; die folgenden reichen immer nur um je 15 cm weniger tief herab. Ein
r V tritt in die zweite Kammer ein und führt derselben Abgangsdampf von

T in den Schwefelsäure-Saturationskasten. Die uncondensirbaren Gase werden unter einen Feuerrost geführt und verbrannt. Ehe die ihrer flüchtigen Ammoniaksalze beraubte Jauche durch *d* nach *E* gelangt, wird sie mit durch *K* eingepumpter Kalkmilch vermengt, in dem Verhältniß von 8 kg Kalk auf 1 t Jauche. Die Wirkung der Rührcolonne *E* ist ganz analog der S. 573 beschriebenen. Die erschöpfte Jauche sinkt nun durch das S-Rohr *m* in den 2 m weiten Schlamm-Absonderungsapparat *F*, wo sie einen sehr großen Geschwindigkeitsverlust erleidet, was, zugleich mit der Wirkung des Kalkes auf die Eiweißstoffe, ein schnelles Absitzen der festen Verunreinigungen bewirkt. Mittelst der beiden Bodenventile wird der Schlamm in die Wagen *W* entleert und kann vor der Absendung durch eine Treberpresse gelassen werden. Die aus *F* herausströmende klare Flüssigkeit dient in oben beschriebener Weise zur Vorwärmung von frischer Jauche in *A*. Die nöthige Erhitzung wird durch directes Einblasen von Dampf mittelst des 3 cm-Dampfrohres *v*, gerade über dem Boden von *E*, hervorgebracht.

Dieser Apparat kann in 24 Stunden 65 t Jauche verarbeiten. Er ist leicht zu reinigen, da alle Ueberläufe in außen angebrachten Büchsen befindlich sind, die durch Abnahme der Flanschen zugänglich sind.

Einer dieser Apparate ist seit 1881 zu La Tresne bei Bordeaux in guter Arbeit begriffen, und es scheinen auch noch andere Exemplare davon in Frankreich zu functioniren.

Lencauchez's Apparat

arbeitet bei vermindertem Druck und besteht aus zwei ganz verschiedenen Theilen. Der eine derselben, welcher in Fig. 175 und 176 gezeigt ist, heißt die „Barometrische Kammer“ und dient zur Austreibung der flüchtigen Ammoniaksalze. Es ist ein schmiedeeiserner Cylinder *A* von 2,3 m Durchmesser und 3,5 m Höhe, angebracht auf einer eisernen Säule *B* von 10 m Höhe, an deren Boden ein Heberrohr die erschöpfte Flüssigkeit in den Behälter *C* abfließen läßt. In dieser Kammer wird ein gutes Vacuum durch eine Luftpumpe unterhalten, welche beständig die von der Jauche ausgegebenen Gase und Dämpfe ansaugt. Diese werden wie gewöhnlich in Schwefelsäure geleitet, während die erschöpfte Flüssigkeit am Boden der Säule *B* abläuft, in welcher sie dem Atmosphärendruck entsprechend hoch steht.

Die Kammer *A* ist in drei Abtheilungen getheilt, in welchen ebenso viele kleine Turbinen *TTT*, durch die Riemscheibe *p* bewegt, die in das Rohr *a* eintretende Jauche dreimal in einen feinen Sprühregen verwandeln, was das Entweichen der flüchtigen Ammoniaksalze sehr befördert. Die Erwärmung der Flüssigkeit erfolgt durch Abdampf von der Maschine mittelst des Rohres *E*. Die durch *F* und *G* austretenden Gase und Dämpfe gehen abwechselnd durch einen von den beiden Sättigungsapparaten *KK'*, welche ähnlich wie die Kammer *A* eingerichtet sind. Sie sind 1,8 m weit und haben horizontale Scheidewände, um die Säure in Tropfen zu vertheilen. Die Menge der Säure und die Zeit ihres Aufenthaltes in dem Sättigungsgefäße muß so regulirt werden, daß alles Ammoniak absorbirt

Neuere Vorschläge

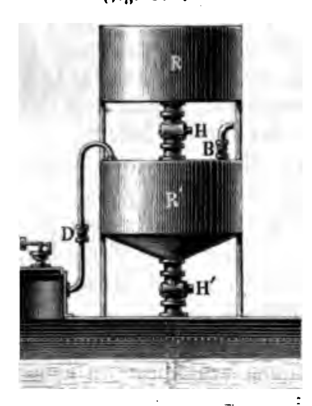
r Verbesserung der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak

(theilweise auch Salmiakgeist betreffend).

ach dem französischen Patente von Rousseau (18. August 1880) soll i der Dephlegmirung des Ammoniakwassers eine Temperatur von 60 bis halten. Wenn man darunter abkühlt, z. B. auf 55°, so fängt die Flüssig- aus den durchstreichenden Gasen Ammoniak aufzunehmen.

m das Entweichen von Ammoniakgas beim Zusatz von Kalkmilch zu dem sser zu verhindern, sind nach dem D. R.-P. Nr. 11 669 von A. Hegener über dem das letztere enthaltenden Kessel zwei Behälter angebracht. In dem oberen (*R*, Fig. 178) wird der Kalk gelöscht und die Kalkmilch durch den Hahn *H* in den unteren Behälter *R'* gelassen. Dadurch werden durch den Lufthahn *B* die in *R* befindlichen Ammoniakgase nach einer bestimmten Stelle geleitet. Soll die Kalkmilch in den Kessel einfließen, so werden die Hähne *H* und *B* geschlossen, *H'* und Dampfhahn *D* dagegen geöffnet. (Diese Vorrichtung ist dem Retour d'Eau der Zuckerfabriken ꝛc. nachgebildet.)


Fig. 178.

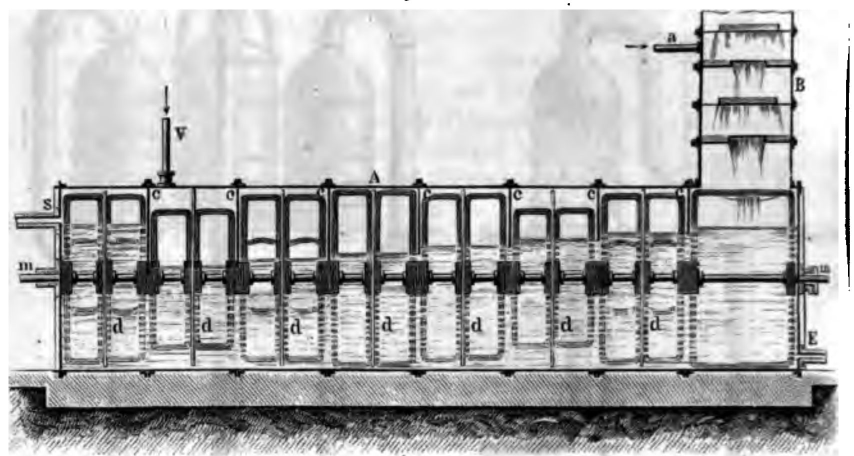


Ein von der Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest (D. R.-P. Nr. 13 429) patentirter t scheint nichts wichtiges Neues zu bieten. — Der von Rube, Engelcke & e (D. R.-P. Nr. 15 570) besteht aus einer aus übereinandergesetzten rn zusammengesetzten Colonne, in welche durch besondere einzelne S-Röhren iakwasser und Kalkmilch eingeführt werden. — G. Wunder (D. R.-P. 411) benutzt das alte Zweikessel-Princip, wobei das flüchtige Ammoniak zweiten Kessel mittelst des Dampfes aus dem ersten ausgetrieben, und der ı den Kalkmilch kommt, direct gefeuert wird. — J. Garcis (D. R.-P. 707) combinirt vier Gefäße in der Art, daß das mit Kalkmilch beschickte n Dampf von dem untersten, und dieses selbst durch directe Feuerung wird, wie dies Grüneberg in vollkommenerer Weise thut. — J. Gerold & ıcherot (D. R.-P. Nr. 21 821) patentiren einen transportablen Apparat rarbeitung von Gaswasser, bestehend aus einem einfachen Cylinderkessel vendigem Feuerrohr, wie ein Cornwall-Kessel, auf einem Eisenbahnwagen

einer oder zwei Dampfmaschinen zu; auf der letzten Kammer steht eine gußeiserne Rectificationscolonne *B*. Die ersten Platten der Colonne haben einfache Löcher ohne Becher, um nicht durch die von unten in die Höhe geschleuderten festen Stoffe verstopft zu werden; der obere Theil der Colonne steht in Verbindung mit zwei Rückflußschlangen und einem Recipienten für rohes concentrirtes Ammoniakwasser.



Fig. 177.



Wenn man Sulfat machen will, werden die Schlangen nicht so stark abgekühlt und die Dämpfe aus denselben in einen Schwefelsäurekasten geführt.

In diesen Apparat wird die in der „Barometrischen Kammer“ ihrer flüchtigen Ammoniaksalze beraubte Flüssigkeit durch *a* bei der dritten Colonnenkammer eingeführt; sie läuft hart herab und gelangt nach *E*, wo sie mit Kalk vermischt wird. Das fixe Ammoniak wird hier frei gemacht und allmälig in den verschiedenen Kammern abgegeben; es geht von einer zur anderen, indem es durch eine Mischung von Kalk und Flüssigkeit hindurchstreicht und dabei jedesmal einen Druck von 15 cm überwinden muß. Nach etwa einer halben Stunde gelangt die jetzt völlig erschöpfte Flüssigkeit an der anderen Seite des Cylinders an und läuft durch das S-Rohr *S* ab.

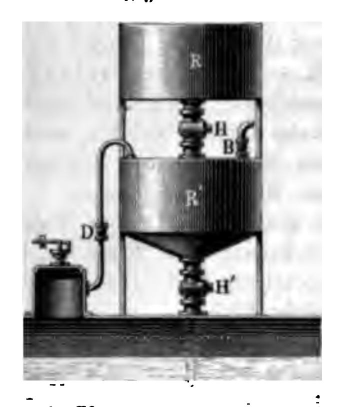
Dieser höchst sinnreich construirte Apparat ist denn doch gar zu complicirt und hat sich nicht außerhalb Frankreichs verbreitet; in England und Deutschland erreicht man den Zweck mindestens ebenso gut mit viel einfacheren Apparaten.

Neuere Vorschläge
ur Verbesserung der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak
(theilweise auch Salmiakgeist betreffend).

Nach dem französischen Patente von Rousseau (18. August 1880) soll bei der Dephlegmirung des Ammoniakwassers eine Temperatur von 60 bis inhalten. Wenn man darunter abkühlt, z. B. auf 55°, so fängt die Flüssign, aus den durchstreichenden Gasen Ammoniak aufzunehmen.

Um das Entweichen von Ammoniakgas beim Zusatz von Kalkmilch zu dem asser zu verhindern, sind nach dem D. R.-P. Nr. 11 669 von A. Hegener über dem das letztere enthaltenden Kessel zwei Behälter angebracht. In dem oberen (*R*, Fig. 178) wird der Kalk gelöscht und die Kalkmilch durch den Hahn *H* in den unteren Behälter *R'* gelassen. Dadurch werden durch den Lufthahn *B* die in *R* befindlichen Ammoniakgase nach einer bestimmten Stelle geleitet. Soll die Kalkmilch in den Kessel einfließen, so werden die Hähne *H* und *B* geschlossen, *H'* und Dampfhahn *D* dagegen geöffnet. (Diese Vorrichtung ist dem Retour d'Eau der Zuckerfabriken ꝛc. nachgebildet.)

Fig. 178.



Ein von der Société anonyme des produits chimiques du Sud-Ouest (D. R.-P. Nr. 13 429) patentirter rat scheint nichts wichtiges Neues zu bieten. — Der von Rube, Engelcke & ise (D. R.-P. Nr. 15 570) besteht aus einer aus übereinandergesetzten tern zusammengesetzten Colonne, in welche durch besondere einzelne S-Röhren oniakwasser und Kalkmilch eingeführt werden. — G. Wunder (D. R.-P. 7 411) benutzt das alte Zweikessel-Princip, wobei das flüchtige Ammoniak n zweiten Kessel mittelst des Dampfes aus dem ersten ausgetrieben, und der in den Kalkmilch kommt, direct gefeuert wird. — J. Gareis (D. R.-P. 1 707) combinirt vier Gefäße in der Art, daß das mit Kalkmilch beschickte em Dampf von dem untersten, und dieses selbst durch directe Feuerung t wird, wie dies Grüneberg in vollkommenerer Weise thut. — J. Gerold & Jacherot (D. R.-P. Nr. 21 821) patentiren einen transportablen Apparat Verarbeitung von Gaswasser, bestehend aus einem einfachen Cylinderkessel iwendigem Feuerrohr, wie ein Cornwall-Kessel, auf einem Eisenbahnwagen

montirt (solche Kessel sind sehr wenig geeignet zur Destillation von Gaswasser, am allerwenigsten mit Kalk, wie es die Erfinder wollen). — C. H. Schneider's Apparat (D. R.-P. Nr. 21 252) ist eine Zweikessel-Blase mit Dephlegmator, ohne irgend wesentliche principielle Verbesserungen. — C. Hills (E. P. Nr. 5874, 1884) erhitzt das in einem Koksthurm herablaufende Gaswasser im unteren Theile desselben. Dadurch wird die Temperatur des herabrinnenden Stroms allmälig gesteigert, und der meiste Schwefelwasserstoff, die Kohlensäure und etwas Ammoniak ausgetrieben; letzteres wird durch die kalte Flüssigkeit im oberen Theile des Thurmes absorbirt, während H_2S und CO_2 fortgehen sollen. — A. Dempster (E. P. Nr. 3220, 1886) beansprucht folgende Verbesserungen: 1) Erwärmung der Schwefelsäure im Saturator und des Gaswassers im Vorrathsbehälter durch die aus dem ersteren entweichenden Gase; 2) Construction einer Blase mit „Zersetzungskammer" unterhalb des Feuerkastens zur Austreibung des fixen Ammoniaks, wobei die Kalkmilch in dieser Kammer durch Ammoniakgas statt wie üblich durch Dampf umgerührt wird; 3) Anbringung einer Scheidewand in der Blase zur Concentration der ammoniakalischen Gase; 4) Saugen von Luft zugleich mit den Zersetzungsgasen durch den Reiniger; 5) Anwendung einer senkrechten Stange zur gleichzeitigen Bewegung mehrerer Ventile. — Heinrich Hirzel, Plagwitz bei Leipzig, liefert Ammoniakblasen von eigener Construction, speciell zur Darstellung von reinem concentrirtem Salmiakgeist. — R. M. Henderson (E. P. Nr. 15 836, 1885) beschreibt eine etwas modificirte Destillationscolonne. — Cl. Brison (D. R.-P. Nr. 34 030) verwendet liegende Retorten, welche mit einer Rippe versehen sind, damit die durch ein Rohr eintretende Flüssigkeit die Retorte zweimal durchfließen muß, um nach dem Austritte zu gelangen. — Ein von F. Pampe construirter Apparat, welcher von der Halle'schen Maschinenfabrik und Eisengießerei gebaut wird, bietet im Princip nichts Neues dar, scheint aber zweckentsprechend zu sein[1]. — Der Apparat von L. A. Chevalet (E. P. Nr. 8819, 1886) bietet ebenfalls keine wesentliche Neuheit.

Pfannenschmidt[2]) empfiehlt folgendes Verfahren zur Verwendung von Gaswasser in kleinen Fabriken, wo die Aufstellung von Apparaten nicht lohnend ist. Die gebrauchte Eisenoxyd-Reinigungsmasse wird in einem offenen Schuppen in einer 15 bis 20 cm hohen Schicht ausgebreitet und mit so viel Gaswasser getränkt, als sie aufnehmen kann. Auf dieser wird eine zweite, 15 bis 20 cm dicke Schicht ausgebreitet, ebenfalls mit Gaswasser durchfeuchtet, und dies noch mehrmals wiederholt; die oberste Schicht bleibt trocken. Nach einigen Tagen sticht man den Haufen mehrmals um, bis er trocken ist, worauf er wieder mehr Gaswasser aufzunehmen vermag. Natürlich muß man diese Arbeit bei trockenem, warmem Wetter, und an einem vor Regen geschützten Orte vornehmen. Das Schwefelammonium des Gaswassers giebt mit dem Eisenoxyd Schwefeleisen, und hieraus bildet der Luftsauerstoff Eisenvitriol. Dieser wirkt wieder auf kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium unter Bildung von schwefelsaurem Ammoniak und Eisenhydroxyd, neben Schwefeleisen, das durch den Luftsauerstoff

[1]) Abgebildet und beschrieben in A. Fehrmann's Ammoniakwasser, Braunschweig 1887, S. 67 ff. [2]) Journ. f. Gasbeleucht. 1884, S. 266.

[illegible] und auch seine quantitative Bestimmung kann vermittelst dieser Reaction auf colorimetrischem Wege geschehen; besser auf gewichtsanalytischem Wege als Kupferrhodanür (S. 502).

Weitaus der größte Theil alles schwefelsauren Ammoniaks wird zur Düngung verwendet. Namentlich für Zuckerrüben hat man dasselbe bisher durch den verhältnißmäßig meist viel billigeren Natronsalpeter nicht ersetzen können. Außerdem dient es wesentlich zur Darstellung der übrigen Ammoniaksalze, des Ammoniakalauns, auch oft der Ammoniakflüssigkeit. Größere Mengen beansprucht auch die stets zunehmende Fabrikation der Soda aus Kochsalz nach dem Ammoniakverfahren; vermuthlich jetzt etwa 10 000 Tonnen jährlich. Eine 10 procentige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak dient zum Schutz von Stoffen gegen Entflammung.

Man schätzt die jetzt in England fabricirte Menge von schwefelsaurem Ammoniak auf 100 000 Tonnen per Jahr. Das meiste davon wird ausgeführt.

Die englische Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak vertheilt sich für 1885 wie folgt [1]):

Schottland und Irland . .	18 274 t	in Schieferöl- u. Eisenhüttenwerken,
„ „ „ . .	8 855 „	in Gasfabriken,
Nordost-England	3 000 „	
Ceshire, Nordwales	3 258 „	aus Gaswasser,
West-Lancashire	590 „	in Knochenverkohlungswerken,
Ost-Lancashire u. Yorkshire	16 000 „	
Südwest-England	3 420 „	
London und Südosten . . .	33 000 „	

Hiervon wird in den Monaten October bis März doppelt so viel wie in den Sommermonaten gemacht.

Die Zahl der englischen Werke belief sich 1886 auf 291, wovon jedoch viele sehr klein sind; auch machen einige davon nur Salmiak [2]).

Nach einer anderen Quelle [3]) befinden sich in England 364 Anstalten zur Darstellung von Ammoniaksalzen oder Verarbeitung von Gaswasser, mit einbegriffen die in Gasfabriken vorhandenen. Die Gesammtproduction an schwefelsaurem Ammoniak pro 1886 war nach dem amtlichen Berichte [4]) = 106 610 t,

davon aus	Gasanstalten	82 840 t
„	Hohöfen	3 950 „
„	bituminösem Schiefer . .	18 086 „
„	Kokereien	2 100 „

Nur 22 000 Tonnen davon wurden in England consumirt; der Rest wurde hauptsächlich nach Deutschland exportirt.

---

[1]) The Chemical Trade Journal 1887, p. 4. [2]) Ibid. p. 84. [3]) Progressive age, d. Engin. et Mining Journal 1887, p. 45. [4]) Twenty third annual report on Alkali, etc. Works by the Chief Inspector, p. 26. Es ist aus dem Originaltext nicht deutlich zu sehen, ob obige Zahl auch Ammoniakflüssigkeit einschließt oder nicht; der sublimirte Salmiak ist besonders angeführt.

Der gewöhnlich im englischen Handel stipulirte Gehalt des schwefelsauren Ammoniaks ist 23 Proc. Ammoniak. Da aber die Fabrikanten fanden, daß sie leicht bis zu 25½ Proc. NH_3 kommen konnten, so stimmten sie diesen Gehalt durch Zusatz von Kochsalz oder Glaubersalz auf 23 Proc. herab, was jedoch manche Käufer in den Kaufcontracten ausdrücklich verbieten (Watson Smith, Priv.-Mitth.).

In England giebt man im Handel gewöhnlich den Gehalt des Ammoniumsulfats an Ammoniak, in Deutschland denjenigen an Stickstoff an. Folgende Tabelle wird die Umrechnung erleichtern:

Tabelle zur Vergleichung des Gehaltes an Stickstoff mit dem Gehalt an Ammoniak.

N	HN_3	N	NH_3	N	NH_3	N	NH_3
0,1	0,12	0,9	1,09	8	9,71	16	19,43
0,2	0,24	1	1,21	9	10,93	17	20,64
0,3	0,36	2	2,43	10	12,14	18	21,85
0,4	0,49	3	3,64	11	13,35	19	23,07
0,5	0,61	4	4,86	12	14,57	20	24,29
0,6	0,73	5	6,07	13	15,78	21	25,40
0,7	0,85	6	7,29	14	17,00		
0,8	0,97	7	8,50	15	18,21		

Eine sehr unangenehme Verunreinigung des schwefelsauren Ammoniaks ist das Rhodanammonium, welches sich allerdings kaum in solchem Salze finden kann, das durch Destillation des Gaswassers mit Kalk und Absorption in Schwefelsäure erhalten wurde. Dagegen kann es in dem durch directe Sättigung von Gaswasser erhaltenen Salze vorkommen, und noch regelmäßiger findet man es in dem durch Waschen von Gasreinigungsmasse mit Wasser und Abdampfen dargestellten Salze. In diesem kommen nicht selten 25, ja zuweilen sogar 91 Proc. Rhodanammonium vor[1]). Da das Rhodanammonium den Pflanzen sehr schädlich ist und den Düngwerth des Ammoniaksulfats verringert, ja dasselbe hierfür ganz unbrauchbar machen kann[2]), so sollte man solche Lösungen nie direct eindampfen, sondern mit Kalk destilliren; aus dem Rückstande kann man das Rhodancalcium ausziehen und auf Rhodanverbindungen verarbeiten, wenn solche Absatz finden. Die Entdeckung von Rhodanammonium in käuflichem Ammoniaksalz geschieht leicht und scharf durch die allbekannte Rothfärbung mit Eisenoxyd-

[1]) C. Schumann (Wagner's Düngerfabrikation, S. 79). Esilmann u. Bell, Chem. News 32, 197 et 224. [2]) Oben erwähnte, früher als notorisch betrachtete, Thatsache ist von M. Märker bestritten worden (Biedermann's Centralbl. f. Agriculturch. 1883, S. 497). Aber die Untersuchungen von C. Wagner (ebend. 1873, S. 336), C. Schumann (ebend. 1882, S. 332) und C. Böhmer (Wagner-Fischer's Jahresb. 1884, S. 324), J. König (vgl. oben Seite 530) und andere erweisen doch gar zu deutlich die schädliche Einwirkung der Rhodansalze auf den Pflanzenwuchs.

salz, und auch seine quantitative Bestimmung kann vermittelst dieser Reaction auf colorimetrischem Wege geschehen; besser auf gewichtsanalytischem Wege als Kupferrhodanür (S. 502).

Weitaus der größte Theil alles schwefelsauren Ammoniaks wird zur Düngung verwendet. Namentlich für Zuckerrüben hat man dasselbe bisher durch den verhältnißmäßig meist viel billigeren Natronsalpeter nicht ersetzen können. Außerdem dient es wesentlich zur Darstellung der übrigen Ammoniaksalze, des Ammoniakalauns, auch oft der Ammoniakflüssigkeit. Größere Mengen beansprucht auch die stets zunehmende Fabrikation der Soda aus Kochsalz nach dem Ammoniakverfahren; vermuthlich jetzt etwa 10000 Tonnen jährlich. Eine 10procentige Lösung von schwefelsaurem Ammoniak dient zum Schutz von Stoffen gegen Entflammung.

Man schätzt die jetzt in England fabricirte Menge von schwefelsaurem Ammoniak auf 100000 Tonnen per Jahr. Das meiste davon wird ausgeführt.

Die englische Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak vertheilt sich für 1885 wie folgt [1]):

Schottland und Irland . .	18 274 t	in Schieferöl- u. Eisenhüttenwerken,
" " " . .	8 855 "	in Gasfabriken,
Nordost-England	3 000 "	
Ceshire, Nordwales	3 258 "	aus Gaswasser,
West-Lancashire	590 "	in Knochenverkohlungswerken,
Ost-Lancashire u. Yorkshire	16 000 "	
Südwest-England	3 420 "	
London und Südosten . . .	33 000 "	

Hiervon wird in den Monaten October bis März doppelt so viel wie in den Sommermonaten gemacht.

Die Zahl der englischen Werke belief sich 1886 auf 291, wovon jedoch viele sehr klein sind; auch machen einige davon nur Salmiak [2]).

Nach einer anderen Quelle [3]) befinden sich in England 364 Anstalten zur Darstellung von Ammoniaksalzen oder Verarbeitung von Gaswasser, mit einbegriffen die in Gasfabriken vorhandenen. Die Gesammtproduction an schwefelsaurem Ammoniak pro 1886 war nach dem amtlichen Berichte [4]) = 106610 t,

davon aus Gasanstalten	82 840 t
" Hohöfen	3 950 "
" bituminösem Schiefer . .	18 086 "
" Kokereien	2 100 "

Nur 22000 Tonnen davon wurden in England consumirt; der Rest wurde hauptsächlich nach Deutschland exportirt.

---

[1]) The Chemical Trade Journal 1887, p. 4. [2]) Ibid. p. 84. [3]) Progressive age, d. Engin. et Mining Journal 1887, p. 45. [4]) Twenty third annual report on Alkali, etc. Works by the Chief Inspector, p. 26. Es ist aus dem Originaltext nicht deutlich zu sehen, ob obige Zahl auch Ammoniakflüssigkeit einschließt oder nicht; der sublimirte Salmiak ist besonders angeführt.

Bradbury & Hirsch[1]) machen folgende Angaben über Production und Export von schwefelsaurem Ammoniak in Großbritannien.

1. Production in	Tonnen			
	1886	1885	1884	1883
England, Schottland und Irland	103 000	97 000	87 000	75 000
2. Export nach				
Deutschland, Dänemark, Schweden	34 000	39 000	35 000	28 000
Frankreich, Italien, Spanien	16 000	12 000	13 000	12 000
Belgien und Holland	19 000	14 000	10 000	8 000
Amerika und Colonien	10 000	5 000	7 000	6 000
Verbrauch im Inlande für Landwirthschaft u. chemische Industrie (einschl. Fabr. von Salmiak, Aetzammoniak und Ammoniaksoda)	22 000	21 000	19 000	17 000
Vorrath	2 000	6 000	3 000	4 000
	103 000	97 000	87 000	75 000

Die Einfuhr von schwefelsaurem Ammoniak nach Deutschland (vgl. auch S. 470) betrug im Jahre 1886 36 558 Tonnen, die Ausfuhr 152 Tonnen. Von der Einfuhr fällt auf Großbritannien 28 297 Tonnen, Hamburg 2647 Tonnen, Niederlande 1927 Tonnen, Frankreich 1422 Tonnen, Oesterreich-Ungarn 1325 Tonnen, Belgien 502 Tonnen, Rußland 324 Tonnen, Vereinigte Staaten 101 Tonnen. Von der Ausfuhr ist der beträchtlichste Posten der nach der Schweiz = 79 Tonnen.

Die eigene Production von Deutschland beträgt etwa 10 000 Tonnen. Frankreich mag 12 500 Tonnen, Holland und Belgien 3000 Tonnen erzeugen.

Nach glaubhaften Privatnachrichten, die mir aus Nordamerika zugekommen sind, befindet sich die Ammoniakindustrie dort noch in einem verhältnißmäßig wenig entwickelten Zustande. Das Gaswasser ist meist nur schwach (sogenanntes 2-Unzenwasser, vgl. S. 498) und wird nur in den größeren Mittelpunkten der Industrie aufgearbeitet, und zwar in sehr primitiven Apparaten, nämlich einfachen Walzenkesseln. Die Gesammtproduction in Nordamerika kann man auf 11 000 Tonnen schwefelsaures Ammoniak abschätzen.

Fabrikation von Ammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist).

Salmiakgeist ist eine mehr oder weniger reine und mehr oder weniger concentrirte Auflösung von Aetzammoniak in Wasser. Außer Ammoniak enthält er oft organische Basen und andere theerige Producte, welche ihm dann einen unangenehmen Geruch und oft auch gelbe oder braune Farbe geben. Diese gelbe Farbe tritt oft in der frisch bereiteten Flüssigkeit nicht auf, aber entwickelt sich

[1]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 24.

t der Zeit, namentlich unter dem Einfluß des Sonnenlichtes, aus den empy-
umatischen Substanzen. Der aus Urin direct oder indirect bereitete Salmiak-
st ist ganz frei von diesen Verunreinigungen, welche in dem aus Gaswasser
eiteten oft in erheblicher Menge vorkommen.

Früher wurde Salmiakgeist meist durch Destillation von Salmiak mit ge-
chtem Kalk dargestellt; dies geschieht noch manchmal für analytische Zwecke,
r auch hier viel seltener als aus dem billigeren Ammoniumsulfat. Bei An-
ndung des letzteren arbeitet man gewöhnlich in einer gußeisernen Blase, welche
Rührwerk besitzt, um die Umhüllung des Ammoniumsulfats durch Krusten
1 Gyps zu verhindern. Doch wird heutzutage selbst aus Sulfat wenig Sal-
akgeist gemacht, da man diesen leicht unmittelbar aus Gaswasser durch eine
r zwei Destillationen darstellen kann.

Wir wollen hier in Kürze der Erfindung von Carey & Hurter (D. R.-P.
. 30198) gedenken, obwohl diese sich nicht auf Darstellung von Salmiakgeist,
ndern von Ammoniaksoda bezieht. Sie mischen Ammoniumsulfat mit der äqui-
lenten Menge Natriumsulfat und erhitzen das Gemenge in einem Dampfstrom
f 350 bis 370°. Das Ammoniumsulfat giebt dabei seine Schwefelsäure an
s Natriumsulfat zur Bildung von Bisulfat her, während das Ammoniak frei
rd und zusammen mit Kohlensäure zur Umwandlung eines anderen Theils
triumsulfat in Soda dient. Das wie oben gebildete Natriumbisulfat wird mit
chsalz erhitzt und ergiebt neutrales Sulfat und Salzsäure. — Dieses sehr
streich erdachte und viel versprechende Verfahren ist zur Zeit noch nicht zur
sführung im Großbetriebe gediehen.

Wenn man Salmiakgeist direct aus Gaswasser oder anderem Ammoniak-
sser macht, welches im Wesentlichen Ammoniumcarbonat und Schwefelammo-
m enthält, so muß man von vornherein eine genügende Menge Kalk zusetzen,
1 die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. Dies kann
rch Krustenbildung an den Kesselwänden viele Unannehmlichkeiten machen, was
her durch besondere Mittel verhindert werden muß. Zur Darstellung von
ißem und reinem Salmiakgeist muß man auch die empyreumatischen Substanzen
rückhalten oder zerstören. Meist geschieht dies mittelst Filtration durch frisch
glühte Holzkohle. Manche schlagen als bequemer ein Durchleiten der Dämpfe
rch ein fettes Oel vor, welches die theerigen Substanzen zurückhält und davon
rch Erhitzen theilweise wieder befreit werden kann; andere destilliren die Flüssig-
t mit Kaliumpermanganat. Aber diese Mittel wendet man in der Praxis kaum
, da sie wirklich viel beschwerlicher und theurer als die Anwendung von Holz-
le sind, welche man durch Ausglühen lange Zeit immer wieder brauchbar
chen, und schließlich immer noch als Brennmaterial nützlich verwenden kann.

Nach Watson Smith (Priv.-Mitth.) ist es jedenfalls anzurathen, auch
nn man Salmiakgeist als Hauptproduct machen will, daneben ein wenig
wefelsaures Ammoniak darzustellen, weil das zuerst bei der Destillation ent-
ichende Gas etwas Theer u. dgl. mit fortreißt und daher besser noch nicht für
almiakgeist aufgefangen wird. Natürlich wird dies bei den unten zu beschreiben-
n continuirlichen Apparaten fortfallen. Jedenfalls gewinnt man auch dann

meist nur eine rohe, starke Ammoniakflüssigkeit, aus welcher man durch Umdestilliren in reines Wasser den Salmiakgeist bereitet. Man legt also das Gasentbindungsrohr der Ammoniakblase mit einem doppelten Schenkel an, so daß man durch Oeffnung eines oder des anderen Hahnes (statt dessen man auch ein kurzes Stück 50 bis 60 mm weiten Kautschukschlauches mit Quetschvorrichtung anwenden kann) das Gas entweder in das gewöhnliche Sättigungsgefäß mit Schwefelsäurefüllung, oder aber in ein Schlangenrohr treten lassen kann, das in einem Kühlfasse liegt, und in welchem sich rohe Ammoniakflüssigkeit verdichtet. Diese sammelt sich in großen eisernen Kesseln, und das Gas entweicht aus diesen zunächst noch durch ein mit Wasser gefülltes Faß, oder weit besser, um Druck zu vermeiden, durch eine Bleischlange (einen Rückflußkühler), welche es von unten nach oben durchstreicht, während oben durch einen Trichter Wasser hineintröpfelt, um die letzten Spuren von Ammoniak zu verdichten. (Besser wäre natürlich ein kleiner Koksschrubber, entweder mit Wasser- oder mit Schwefelsäureberieselung.)

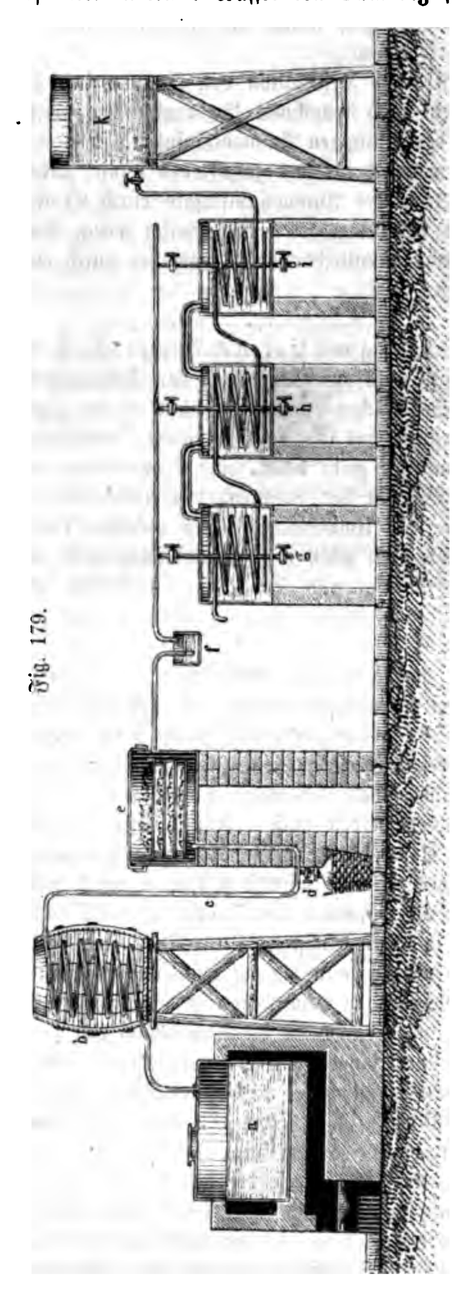


Fig. 179.

Aus dieser oder jeder anderen concentrirten rohen Ammoniakflüssigkeit kann nun reiner Salmiakgeist durch sehr verschiedenartige Apparate dargestellt werden.

Ich gebe hier zunächst, nach Privatmittheilung von Watson Smith, die Beschreibung eines dazu bestimmten Apparates, welcher in Manchester fungirte und durch die Fig. 179 verdeutlicht ist. Die rohe Flüssigkeit kommt in den Kessel *a*, 2,44 m lang und

1,475 m im Durchmesser; er wird durch Feuer geheizt, das aber durch ein Schutzgewölbe von seinem Boden abgehalten ist und nur um die Seitenwände herum circuliren kann. Für jede Beschickung von 600 Gallonen (circa 2750 Liter) Flüssigkeit, mit einem Ammoniakgehalt von 3,5 bis 4 Proc., werden nun 2 Centner (100 kg) Aetzkalk, vorher zu dickem Brei gelöscht, zugesetzt und ein lebhaftes Feuer unterhalten. Das entweichende Gas geht durch ein 50 mm weites Rohr in die außen durch Wasser gekühlte Bleischlange *b*, in welcher sich der meiste Wasserdampf condensirt und zurückfließt. In dem absteigenden Schenkel *c* sammelt sich noch etwas Wasser, das sich in den Ballons *d* ansammelt. Das fast getrocknete Gas wird in dem Kalkreiniger *e* (1,83 m lang und 1,37 m weit) durch Kalkhydrat von Schwefelwasserstoff, Theer etc. völlig befreit. Der Deckel des Reinigers wird mit Kalkbrei verdichtet und außerdem fest niedergeschraubt; sein Inhalt muß monatlich 2 bis 3 Mal erneuert werden. Von hier passirt das Gas (jetzt in einem 25 mm weiten Rohre) die kleine Waschflasche *f* und strömt dann durch Kautschukverbindungen mit Quetschhähnen nach Belieben durch am Boden liegende, durchlöcherte Ringe in eines der drei Absorptionsgefäße *g h i* aus, welche aus Eisen mit Bleifütterung bestehen und mit reinem Wasser gefüllt sind; ein Wasserstandsglas zeigt dessen Niveau an. Die Gefäße sind mit einander durch Gasröhren verbunden und haben auch jedes ein Luftloch, das aber nur bei dem jedesmal zuletzt an der Reihe befindlichen geöffnet ist. Der Inhalt von *g h i* wird abgekühlt durch Wasser, welches, aus dem Behälter *k* kommend, vermittelst Schlangen durch alle drei Gefäße durchgeleitet wird, ohne sich natürlich mit dem Inhalte zu mischen. Die Gefäße sind 1,06 m im Quadrat und 0,91 m hoch. Der Inhalt wird nach beendigter Sättigung durch Hähne in die Versendungsballons abgelassen. Es soll klar, frei von allen „öligen Substanzen“ sein und ein specifisches Gewicht von 0,905 oder wenigstens 0,914 zeigen; Schwefelwasserstoff darf selbst nicht spurenweise zugegen sein, worauf mit Bleizucker oder Nitroprussidnatrium geprüft wird. (Diese Beschreibung ist als Beispiel eines einfachen, billigen Apparates gegeben; die vielfachen Unvollkommenheiten dieses Apparates gegenüber den viel besseren, oben beschriebenen liegen auf der Hand.)

Die Fig. 180 (a. f. S.) giebt eine Vorstellung von dem Apparate von Elvers und Müller-Pack, welcher zur Darstellung von Ammoniakflüssigkeit direct aus Gaswasser dient. Es ist hier absichtlich nicht die ursprüngliche Zeichnung wiedergegeben worden, welche etwas schwer verständlich ist, sondern die einzelnen Theile sind mehr aus und neben einander gelegt worden, um ein deutliches Bild zu geben. Es sind daher auch alle Träger, Unterstützungsmauern etc. fortgelassen und selbst die Einmauerung und Heizung des ersten Kessels nur punktirt angedeutet worden. *A* und *A'* sind zwei eiserne Walzenkessel, von denen *A'* seitlich über *A* aufgestellt ist; nur *A* wird durch eine Feuerung direct geheizt. Auf *A* sitzt ein Dom, an welchem das Luftventil *v* (zur Verhütung des Zusammendrückens durch den äußeren Luftdruck beim Erkalten) und das Gasrohr *a* angebracht sind. Letzteres führt erst aufwärts, dann wieder abwärts und tritt nahe am Boden in *A'* ein, wo es sich in ein dem ganzen Boden entlang laufendes, von vielen Löchern durchbohrtes Rohr fortsetzt, durch welches die Dämpfe aus *A* in *A'* einströmen. Die Flüssigkeit aus *A'* kann man durch das weite, mit einem

abgesetzten Verunreinigungen. Wendet man zur Absorption des Ammoniaks in G und H kein destillirtes Wasser, sondern Brunnenwasser an, so muß man die entstandenen Niederschläge, hauptsächlich aus Kalk- und Thonerdesalzen (?) bestehend, absitzen lassen, um ein klares, marktfähiges Product zu gewinnen. Die zu einer Operation nöthige Zeit beträgt 4 bis 5 Stunden. Aus 1000 Liter Gaswasser von 3° Bé. erhält man 100 bis 110 kg Ammoniakflüssigkeit von 22° Bé.

Ich habe schon mehrmals auf die Uebelstände hingedeutet, welche mit der directen Berührung des Feuers mit der Mischung von Gaswasser und Kalk in dem ersten der Kessel verbunden sind. Diese directe Berührung wird bei den

Fig. 181.

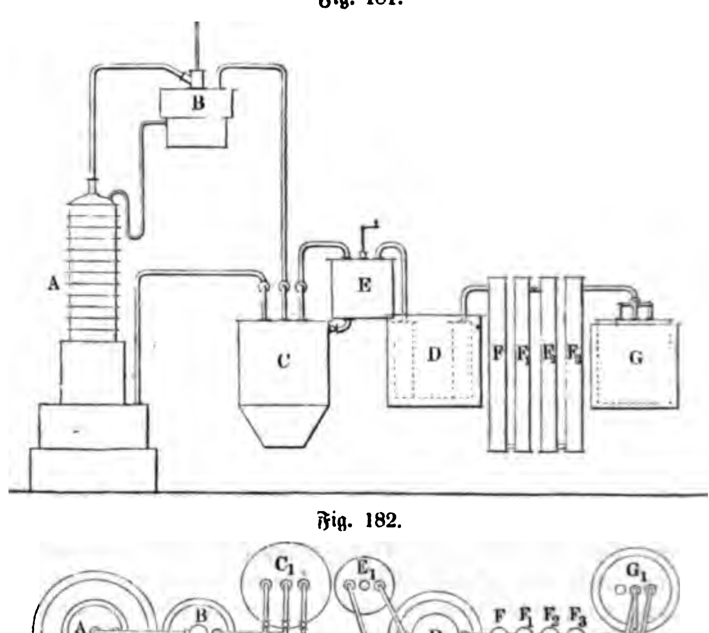
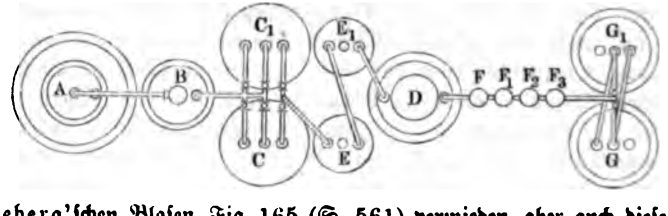


Fig. 182.



Grüneberg'schen Blasen, Fig. 165 (S. 561) vermieden, aber auch diese eignen sich nicht zur Anwendung von so viel Kalk, daß man die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff zurückhalten könnte. Unter allen Umständen scheint man es vorzuziehen, zu diesem Zwecke die Blasen durch Dampfeinströmung zu erhitzen. Der Apparat von Grüneberg & Blum, Fig. 169 (S. 566), kann für die Darstellung von Salmiakgeist in der durch die Skizzen Fig. 181 und 182 angedeuteten Weise modificirt werden. *A* ist die Ammoniakblase, *B* der Vorwärmer zur Condensation von Wasserdampf und Anwärmung des frischen Gaswassers, CC_1 Kalkgefäße, durch welche die Dämpfe streichen müssen, EE_1 Kalkwascher, welche darauf folgen und die letzten Spuren von H_2S und CO_2 zu

Gase in die Kühlschlange C, und durch c in den geschlossenen Kasten D. Aus diesem kann die condensirte Flüssigkeit durch den Hahn s und das Rohr p nach A' zurückfließen gelassen werden. D trägt noch ein Sicherheitsrohr d und ein Rohr e zur Abführung der uncondensirten Gase. Diese, welche jetzt schon größtentheils vom Wasser befreit sind, gelangen nun in die vier gußeisernen Röhren $E E' E'' E'''$, welche durch die Röhren $f f' f''$ abwechselnd oben und unten verbunden sind; sie sind an beiden Enden offen, aber durch mit Schraubenbügeln angedrückte Platten dicht verschlossen. Aus E''' gelangt das Gas durch f''' und g in das bleierne Absorptionsgefäß G, welches in dem Kaltwasserbade F steht; auch hier ist ein Sicherheitsrohr h und ein Ablaßrohr t vorhanden. Das übrige Gas gelangt durch i in ein kleineres Absorptionsgefäß H, mit Sicherheitsrohr J, und das Rohr k führt endlich das nicht condensirbare Gas aus dem Bereiche der Fabrik heraus.

Man füllt zuerst den Kessel A' durch das Rohr q von einem höher gelegenen Absorptionsgefäße mit etwa 1000 Liter Gaswasser, wozu gleich eine zur Zersetzung desselben hinreichende Menge Kalkmilch durch eine besondere Oeffnung gesetzt wird. Der Schieber m wird geöffnet, die Kühler C und F mit kaltem Wasser beschickt, die Röhren E bis E''' mit frisch ausgeglühter Holzkohle in nußgroßen Stücken gefüllt und die Deckel angeschraubt. In das Gefäß G bringt man 60 bis 65 Liter Wasser, in H $^1/_2$ Liter. Sobald die mit Kalk gefüllte Flüssigkeit aus A' durch m nach A geflossen ist, schließt man m und fängt an zu heizen. Die Feuergase gehen unter einer Hälfte des Kessels hin, kehren unter der anderen zurück und gehen dann in den Schornstein. Sobald der Inhalt von A zu sieden anfängt, wird zunächst die Luft ausgetrieben und streicht in Blasen durch das Wasser in G und H; der Kessel A' und die Leitungsröhren füllen sich mit Dampf und erwärmen sich. Man läßt nun Gaswasser aus q in den Kessel A' einfließen. Durch die dabei erzeugte Abkühlung wird die in D befindliche Flüssigkeit durch c und b nach A' zurückgesaugt; zugleich tritt Luft durch d ein. Wenn 1000 Liter Gaswasser nach A' eingeflossen sind, giebt man wieder Kalkmilch zu und erhitzt nach gehöriger Mischung von Neuem. Die ammoniakalischen Dämpfe aus A entweichen durch das Rohr a, gelangen durch die Löcher des in A' liegenden Theiles in die darin befindliche Flüssigkeit und reichern diese mit Ammoniak an. Ein Theil des Wasserdampfes verdichtet sich in B und fließt mit den übergegangenen Salzen durch l nach A' zurück. Die Dämpfe treten aus B in den Kühler C, wo der größte Theil des Wassers zugleich mit einem Theile des Ammoniaks condensirt wird. Die hier condensirte Flüssigkeit dient zum Waschen des Ammoniakgases und namentlich zur Condensation der mit demselben fortgerissenen Salze. Die nicht condensirten Dämpfe gehen durch e in die Holzkohlenreiniger, welche die dem Ammoniakgase beigemengten Verunreinigungen absorbiren. In G werden durch kaltes Wasser die reinen Ammoniakdämpfe verdichtet und Ammoniakflüssigkeit erhalten. Der letzte Rest des Ammoniaks wird in H verdichtet, das uncondensirbare Gas entweicht durch k.

Ist der Kessel A vollständig abgetrieben, so entleert man seinen Inhalt durch n und füllt ihn durch A' von Neuem. Die dabei aus dem Gefäße D nach A zurücksteigende Flüssigkeit befreit das Schlangenrohr C &c. von den darin

abgesetzten Verunreinigungen. Wendet man zur Absorption des Ammoniaks in *G* und *H* kein destillirtes Wasser, sondern Brunnenwasser an, so muß man die entstandenen Niederschläge, hauptsächlich aus Kalk- und Thonerdesalzen (?) bestehend, absitzen lassen, um ein klares, marktfähiges Product zu gewinnen. Die zu einer Operation nöthige Zeit beträgt 4 bis 5 Stunden. Aus 1000 Liter Gaswasser von 3° Bé. erhält man 100 bis 110 kg Ammoniakflüssigkeit von 22° Bé.

Ich habe schon mehrmals auf die Uebelstände hingedeutet, welche mit der directen Berührung des Feuers mit der Mischung von Gaswasser und Kalk in dem ersten der Kessel verbunden sind. Diese directe Berührung wird bei den

Fig. 181.

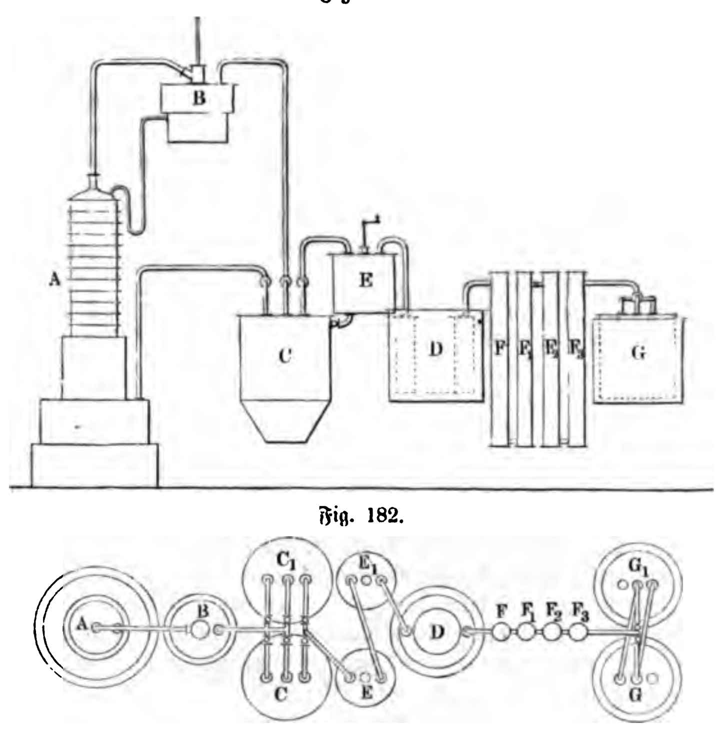


Fig. 182.

Grüneberg'schen Blasen, Fig. 165 (S. 561) vermieden, aber auch diese eignen sich nicht zur Anwendung von so viel Kalk, daß man die Kohlensäure und den Schwefelwasserstoff zurückhalten könnte. Unter allen Umständen scheint man es vorzuziehen, zu diesem Zwecke die Blasen durch Dampfeinströmung zu erhitzen. Der Apparat von Grüneberg & Blum, Fig. 169 (S. 566), kann für die Darstellung von Salmiakgeist in der durch die Skizzen Fig. 181 und 182 angedeuteten Weise modificirt werden. *A* ist die Ammoniakblase, *B* der Vorwärmer zur Condensation von Wasserdampf und Anwärmung des frischen Gaswassers, CC_1 Kalkgefäße, durch welche die Dämpfe streichen müssen, EE_1 Kalkwascher, welche darauf folgen und die letzten Spuren von H_2S und CO_2 zu-

Salmiakgeist, welcher auch diese Probe aushalten soll, muß aus Urin u. dgl. gemacht werden.

Für wasserfreies (verflüssigtes) Ammoniak, wie es für den Betrieb der Linde'schen Eismaschinen gebraucht wird, wendet man Vacuumapparate an, in denen das entweichende Gas schon im Vacuum gekühlt und mit Compressionspumpen zu einer Flüssigkeit verdichtet wird. Einen speciellen Apparat für diesen Zweck beschreibt das österreichische Patent der Consolidated Refrigerating Company in New York vom 17. Januar 1887 (Dingl. Journ. **264**, 620).

Ammoniakdestillationsapparate für die Fabrikation von Ammoniaksoda.

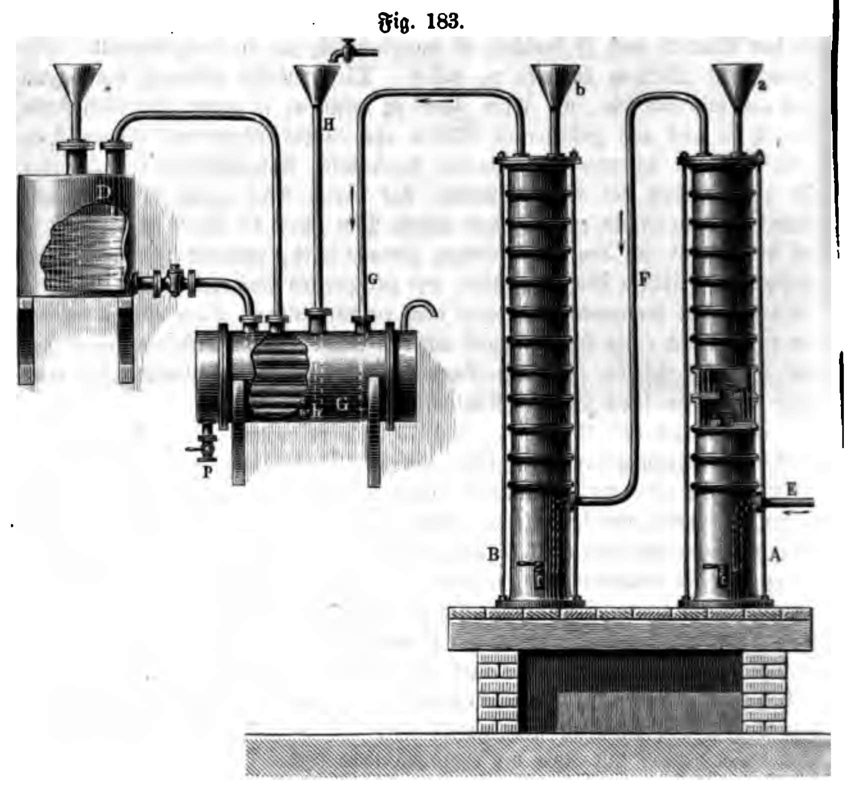
Die Ammoniaksodafabrikation ist überhaupt erst möglich geworden, seitdem Apparate construirt worden sind, mittelst deren man fast das ganze Ammoniak, bis auf ganz kleine Bruchtheile, aus den ungeheuren Mengen von Salmiak, welche dabei entstehen, wiedergewinnen kann. Man berechnet, daß Ammoniak entsprechend einer Menge von 10000 Tonnen Ammoniumsulfat jährlich bei der Sodafabrikation verloren geht; aber das bedeutet, daß man eine 15- oder 20mal größere Menge immer und immer wieder aus den Salmiaklösungen destilliren muß. Daher übersteigt der Maßstab dieser Destillation bei weitem denjenigen der gewöhnlichen Ammoniakfabriken, welche Ammoniaksalze für den Handel fabriciren, und der in den Sodafabriken angewendete Apparat ist entsprechend groß und meist zu complicirt und kostspielig für andere Zwecke.

Im Princip ist die Aufgabe nahezu dieselbe, wie sie im Vorhergehenden behandelt worden ist. Die von dem Natriumbicarbonat getrennten Mutterlaugen enthalten sowohl „flüchtiges“ als „fixes“ Ammoniak, aber letzteres überwiegt ganz bedeutend, so daß man sehr viel Kalk bei der Destillation zusetzen muß. Da andererseits jene Fabrikation das Ammoniak als kohlensaures Salz benutzt, und Schwefelammonium gar nicht auftritt (abgesehen von der kleinen Menge, welche mit dem frischen, zur Deckung der Verluste eingeführten Gaswasser hineinkommt), so muß man die Operation in derselben Weise wie beim Destilliren von Gaswasser auf Sulfat ausführen; das heißt, man muß zuerst das flüchtige Ammoniak austreiben und erst nachher das feste Ammoniak durch Kalk zersetzen. Aber da hier das letztere weit über dem ersteren vorwiegt, so werden Apparate, die sich zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak ausgezeichnet bewähren, im vorliegenden Falle nicht tauglich sein, weil die ersteren nur auf Behandlung von Flüssigkeiten mit etwa einem Fünftel des Ammoniaks in fixen Salzen berechnet sind.

Hieraus folgt, daß jeder der ausnehmend zahlreichen Versuche zur praktischen Durchführung des Ammoniaksodaverfahrens die Construction eines speciell für obigen Zweck geeigneten Ammoniakdestillationsapparates einschließt. Es ist ganz unmöglich, auf alle diese Constructionen hier einzutreten; ich will jedoch als eine der besten Lösungen jener Aufgabe eine Beschreibung des Ammoniakdestillations-

A ist eine gußeiserne Colonne von 0,5 m Durchmesser, gebildet aus 14 Kammern, welche durch den Trichter *a* eingeführte Natronlauge enthalten. *B* ist eine ähnliche Colonne, welche ein fettes Oel oder schweres Mineralöl zur Zurückhaltung der empyreumatischen Substanzen enthält; *G* ein schmiedeeisernes Röhren-Sättigungsgefäß, durch dessen Röhren fortwährend ein Strom kalten Wassers fließt, um die Flüssigkeit während der Condensation des Ammoniaks abzukühlen; *D* ein gußeisernes Sicherheitsgefäß, in welchem das der Wirkung des Wassers in *G* entgehende Gas zurückgehalten wird. Das Gas, welches aus der Ammoniakblase

Fig. 183.



kommt, in der ein Ueberschuß von Kalk angewendet wird, geht bei *E* in die Colonne *A*, giebt dort die meisten Verunreinigungen ab und wird vollständig kaustisch gemacht; in *B* giebt es den größten Theil der organischen Basen und empyreumatischen Verunreinigungen an das Oel ab; das gereinigte Gas begegnet dem kalten Wasser in dem Absorptionsgefäß *G*, und wenn die Lösung stark genug ist, läßt man sie durch den Hahn *p* ab. Die in *D* enthaltene Flüssigkeit wird nun nach *G* abgelassen; *D* wird mit frischem Wasser aufgefüllt und die Operation von Neuem begonnen. Der so dargestellte Salmiakgeist hält sich selbst im Sonnenlichte weiß, enthält aber noch Spuren von fremden Körpern, was durch die noch immer eintretende Braunfärbung mit Salpetersäure erwiesen wird. Ein

Salmiakgeist, welcher auch diese Probe aushalten soll, muß aus Urin u. dgl. gemacht werden.

Für wasserfreies (verflüssigtes) Ammoniak, wie es für den Betrieb der Linde'schen Eismaschinen gebraucht wird, wendet man Vacuumapparate an, in denen das entweichende Gas schon im Vacuum gekühlt und mit Compressionspumpen zu einer Flüssigkeit verdichtet wird. Einen speciellen Apparat für diesen Zweck beschreibt das österreichische Patent der Consolidated Refrigerating Company in New York vom 17. Januar 1887 (Dingl. Journ. **264**, 620).

Ammoniakdestillationsapparate für die Fabrikation von Ammoniaksoda.

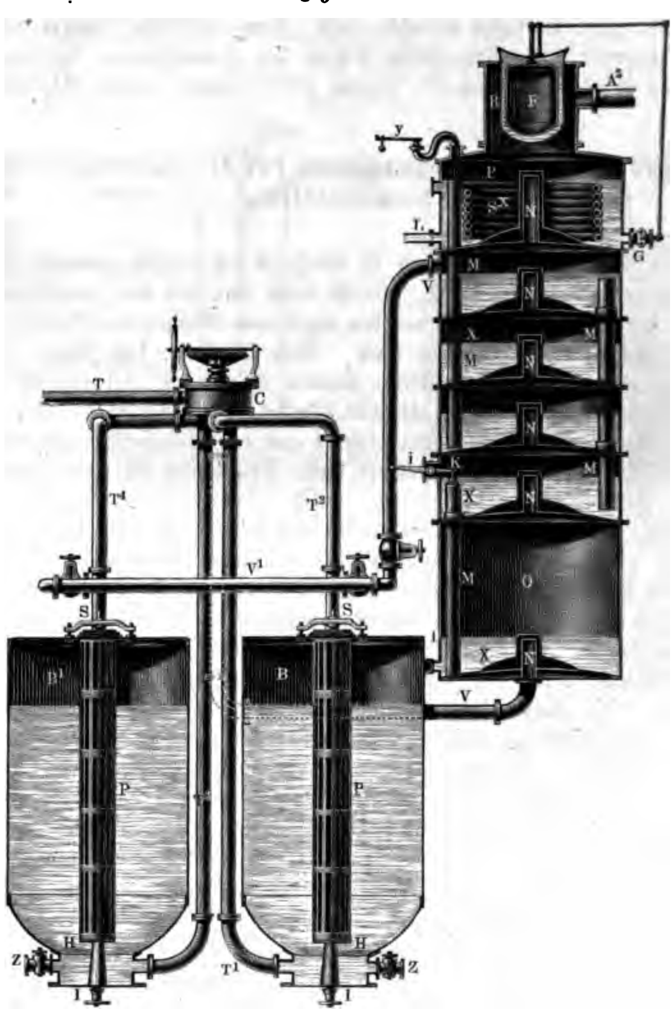
Die Ammoniaksodafabrikation ist überhaupt erst möglich geworden, seitdem Apparate construirt worden sind, mittelst deren man fast das ganze Ammoniak, bis auf ganz kleine Bruchtheile, aus den ungeheuren Mengen von Salmiak, welche dabei entstehen, wiedergewinnen kann. Man berechnet, daß Ammoniak entsprechend einer Menge von 10000 Tonnen Ammoniumsulfat jährlich bei der Sodafabrikation verloren geht; aber das bedeutet, daß man eine 15- oder 20mal größere Menge immer und immer wieder aus den Salmiaklösungen destilliren muß. Daher übersteigt der Maßstab dieser Destillation bei weitem denjenigen der gewöhnlichen Ammoniakfabriken, welche Ammoniaksalze für den Handel fabriciren, und der in den Sodafabriken angewendete Apparat ist entsprechend groß und meist zu complicirt und kostspielig für andere Zwecke.

Im Princip ist die Aufgabe nahezu dieselbe, wie sie im Vorhergehenden behandelt worden ist. Die von dem Natriumbicarbonat getrennten Mutterlaugen enthalten sowohl „flüchtiges“ als „fixes“ Ammoniak, aber letzteres überwiegt ganz bedeutend, so daß man sehr viel Kalk bei der Destillation zusetzen muß. Da andererseits jene Fabrikation das Ammoniak als kohlensaures Salz benutzt, und Schwefelammonium gar nicht auftritt (abgesehen von der kleinen Menge, welche mit dem frischen, zur Deckung der Verluste eingeführten Gaswasser hineinkommt), so muß man die Operation in derselben Weise wie beim Destilliren von Gaswasser auf Sulfat ausführen; das heißt, man muß zuerst das flüchtige Ammoniak austreiben und erst nachher das feste Ammoniak durch Kalk zersetzen. Aber da hier das letztere weit über dem ersteren vorwiegt, so werden Apparate, die sich zur Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak ausgezeichnet bewähren, im vorliegenden Falle nicht tauglich sein, weil die ersteren nur auf Behandlung von Flüssigkeiten mit etwa einem Fünftel des Ammoniaks in fixen Salzen berechnet sind.

Hieraus folgt, daß jeder der ausnehmend zahlreichen Versuche zur praktischen Durchführung des Ammoniaksodaverfahrens die Construction eines speciell für obigen Zweck geeigneten Ammoniakdestillationsapparates einschließt. Es ist ganz unmöglich, auf alle diese Constructionen hier einzutreten; ich will jedoch als eine der besten Lösungen jener Aufgabe eine Beschreibung des Ammoniakdestillations-

apparates geben, welcher von dem weitaus erfolgreichsten Erfinder auf diesem Felde, Ernest Solvay, erfunden worden und in seinem englischen Patent Nr. 1904 von 1876 enthalten ist. Derselbe wird ausschließlich durch den Abdampf der in der Fabrikation nothwendigen Luft- (Kohlensäure-) Compressionsmaschinen betrieben.

Fig. 184.



Die Figuren 184 bis 187 zeigen den Apparat im Längsdurchschnitt und Grundriß. Die von dem Bicarbonat abgesaugte Lauge passirt zuerst die Säule A zur Destillation ohne Kalk und darauf die vier Kessel B bis B^3 zur Destillation mit Kalk. Die Kessel $B B^1 B^2 B^3$ communiciren mit einander durch einen Wechselhahn oder Vertheiler C, ähnlich dem in Gasfabriken gebrauchten. Man kann

Kalkkorbes P unterstützt, so daß die Rückstände aus letzterem herausfallen. ...die erschöpften, hoch salzhaltigen Chlorcalciumlaugen von dem darin suspen...ten Kalkschlamm zu trennen und nützlich zu verwenden (wenn dies möglich ...re), läßt Solvay sie durch den continuirlichen Decantirapparat Fig. 187 gehen. ...e heiße Lauge geht durch das Rohr C nach dem Centralrohr B, von wo der ...ampf in dem Abzugsrohr D fortgeht, während die Flüssigkeit in dem Gefäß A ...steigt und oben bei E in das Rohr F abfließt. Der Kalkschlamm setzt sich ...dem Boden ab und wird durch vermittelst des Handrades H bewegte Schaber ...m Boden abgekratzt und durch I abgelassen. Das Kegelventil K, welches ...rch den Hebel M und die Stange N bewegt wird, verhindert das Fortwaschen ...n bereits abgesetztem Kalkschlamm durch die neue Flüssigkeit.

Es ist vortheilhaft, die Destillation bei vermindertem Dampfdrucke vorzu...hmen, so daß ein Entweichen von Ammoniak durch die Fugen nicht eintreten ...n. Solvay's Apparat ist in verschiedenen Einzelheiten von L. Mond weiter ...rbessert worden (E. P. Nr. 715, 1883).

Es ist natürlich hier nicht am Platze, die vielfachen Versuche zum Ersatz des Kalkes bei der Ammoniakdestillation durch Magnesia zu beschreiben, welche die Gewinnung des, sonst in Form von Chlorcalcium verloren gehenden Chlors bezwecken. Sie gehören sämmtlich in das Gebiet der Sodafabrikation, nicht in das der Darstellung von Ammoniaksalzen für den Handel, wo Kalk das ausschließlich in dieser Weise angewendete Reagens ist und vermuthlich stets bleiben wird.

Ebenso sei für den zur Entwickelung von Ammoniak aus einem Gemenge von Ammonium- und Natriumsulfat durch Erhitzen in einem Dampfstrom bestimmten Apparat von H. W. Deacon und F. Hurter (E. P. Nr. 9208, 1886) hier nur hingewiesen, weil auch dies nur in die Sodafabrikation einschlägt.

Entfernung des Schwefelammoniums auf anderem Wege als durch Kalk.

Statt durch Kalk, von dem man stets einen großen Ueberschuß anwenden muß, da CaS durch längeres Kochen zersetzt wird, verwenden manche zur Zurückhaltung des Schwefelammoniums bei der Salmiakgeistfabrikation Eisenoxydhydrat (Gasreinigungsmasse). Eisenoxydhydrat und Schwefelammonium geben Schwefeleisen, Schwefel und freies Ammoniak:

$$Fe_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6NH_3 + 6H_2O.$$

Der im Kessel bleibende Rückstand von Schwefeleisen (und Schwefel) kann in der gewöhnlichen Weise wiederbelebt werden und von Neuem zur Zersetzung dienen, bis er zu sehr mit Schwefel angereichert ist und dann auf diesen in Schwefelsäurefabriken oder durch Abdestilliren verwerthet werden kann. In Bezug auf letzteres vergleiche Gerlach's Patent für Destillation mit überhitztem Dampf (D. R.-P. Nr. 229).

Zuweilen werden lösliche Eisen- oder Mangansalze dem Gaswasser vor der Destillation zugesetzt, um das Schwefelammonium zu zersetzen. Man

Flüssigkeit in das Schlangenrohr einläßt; oder man kann auch auf demselben Wege den Eintritt des Dampfes in den Destillationsapparat reguliren. Aus dem Schlangenrohre fließt die Lauge durch L ab und geht in das Innere der Destillationssäule; aus dieser gelangt es durch l in denjenigen der unteren Kessel, welcher gerade leer und mit Kalk frisch beschickt ist. Wenn in dem unteren Theile O der Säule A sich gerade immer so viel Flüssigkeit gesammelt hat, als zur Füllung eines der Kessel B bis B^3 erforderlich ist, was man durch ein seitliches Wasserstandsglas sehen kann, so schließt man mittelst des Hebels i das Ventil K und verhindert weiteres Herunterfließen von Lauge nach O. Im Uebrigen fließt die Lauge in der Säule stets durch die Ueberflußröhren M ab, während durch die centralen Röhren N das Ammoniakgas und der Dampf passiren. Die falschen, convexen Böden X, in Fig. 186 besonders gezeichnet, dienen zur besseren Vertheilung der Dämpfe in der Flüssigkeit; sie sind mit einer großen Menge von conischen Löchern durchbohrt und haben Ausschnitte um ihren ganzen Umfang herum. y ist ein Sicherheitsventil am Ende eines Schwanenhalsrohres, welches mit Wasser oder Petroleum gefüllt ist, um die corrodirende Wirkung des Ammoniaks auf das Metall des Ventils abzuhalten.

Fig. 186.

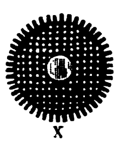
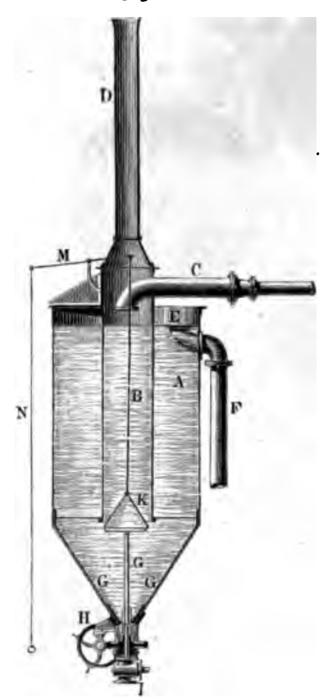


Fig. 187.



In den Kesseln B bis B^3 muß nun noch der Salmiak mit Kalk zersetzt werden. Man nimmt dazu gebrannten Kalk direct aus den Brennöfen, welcher durch die Thüren S in die centralen (oder auch seitlich anzubringenden) Körbe P eingeführt wird; diese dienen zum Zurückhalten der ungebrannten Stücke, Steine ꝛc. Indem die Salmiaklauge in dem Kessel B emporsteigt, löscht sich der Kalk und die dabei entwickelte Wärme hilft mit bei der Destillation; dies kann nie mit solcher Schnelligkeit geschehen, um Gefahr zu veranlassen, da in diesem Falle die sich entwickelnden Gase und Dämpfe die Flüssigkeit zurückdrücken und nicht in den mit Kalk gefüllten Korb eintreten lassen. Es wirkt also die Hitze des sich löschenden Kalkes und die des aus T kommenden Retourdampfes gemeinschaftlich.

In demselben Patente zeichnet Solvay auch noch einen anderen Apparat, wobei zur Destillation nur eine einzige Säule gebraucht und damit continuirlich gearbeitet wird; dieser scheint aber in der Praxis nicht angewendet zu werden.

Nach Beendigung der Destillation wird die erschöpfte Flüssigkeit durch die Hähne Z entleert und die Bodenthür I aufgemacht, welche zugleich den Boden

des Kalkkorbes P unterstützt, so daß die Rückstände aus letzterem herausfallen. Um die erschöpften, hoch salzhaltigen Chlorcalciumlaugen von dem darin suspendirten Kalkschlamm zu trennen und nützlich zu verwenden (wenn dies möglich wäre), läßt Solvay sie durch den continuirlichen Decantirapparat Fig. 187 gehen. Die heiße Lauge geht durch das Rohr C nach dem Centralrohr B, von wo der Dampf in dem Abzugsrohr D fortgeht, während die Flüssigkeit in dem Gefäß A aufsteigt und oben bei E in das Rohr F abfließt. Der Kalkschlamm setzt sich an dem Boden ab und wird durch vermittelst des Handrades H bewegte Schaber vom Boden abgekratzt und durch I abgelassen. Das Regelventil K, welches durch den Hebel M und die Stange N bewegt wird, verhindert das Fortwaschen von bereits abgesetztem Kalkschlamm durch die neue Flüssigkeit.

Es ist vortheilhaft, die Destillation bei vermindertem Dampfdrucke vorzunehmen, so daß ein Entweichen von Ammoniak durch die Fugen nicht eintreten kann. Solvay's Apparat ist in verschiedenen Einzelheiten von L. Mond weiter verbessert worden (E. P. Nr. 715, 1883).

Es ist natürlich hier nicht am Platze, die vielfachen Versuche zum Ersatz des Kalkes bei der Ammoniakdestillation durch Magnesia zu beschreiben, welche die Gewinnung des, sonst in Form von Chlorcalcium verloren gehenden Chlors bezwecken. Sie gehören sämmtlich in das Gebiet der Sodafabrikation, nicht in das der Darstellung von Ammoniaksalzen für den Handel, wo Kalk das ausschließlich in dieser Weise angewendete Reagens ist und vermuthlich stets bleiben wird.

Ebenso sei für den zur Entwickelung von Ammoniak aus einem Gemenge von Ammonium- und Natriumsulfat durch Erhitzen in einem Dampfstrom bestimmten Apparat von H. W. Deacon und F. Hurter (E. P. Nr. 9208, 1886) hier nur hingewiesen, weil auch dies nur in die Sodafabrikation einschlägt.

Entfernung des Schwefelammoniums auf anderem Wege als durch Kalk.

Statt durch Kalk, von dem man stets einen großen Ueberschuß anwenden muß, da CaS durch längeres Kochen zersetzt wird, verwenden manche zur Zurückhaltung des Schwefelammoniums bei der Salmiakgeistfabrikation Eisenoxydhydrat (Gasreinigungsmasse). Eisenoxydhydrat und Schwefelammonium geben Schwefeleisen, Schwefel und freies Ammoniak:

$$Fe_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2S = 2FeS + S + 6NH_3 + 6H_2O.$$

Der im Kessel bleibende Rückstand von Schwefeleisen (und Schwefel) kann in der gewöhnlichen Weise wiederbelebt werden und von Neuem zur Zersetzung dienen, bis er zu sehr mit Schwefel angereichert ist und dann auf diesen in Schwefelsäurefabriken oder durch Abdestilliren verwerthet werden kann. In Bezug auf letzteres vergleiche Gerlach's Patent für Destillation mit überhitztem Dampf (D. R.-P. Nr. 229).

Zuweilen werden lösliche Eisen- oder Mangansalze dem Gaswasser vor der Destillation zugesetzt, um das Schwefelammonium zu zersetzen. Man

könnte den Niederschlag durch eine Filterpresse absondern und in der eben beschriebenen Weise wiederbeleben. Aber dieses Verfahren, wie auch das vorige, ist viel weniger einfach und billig als die Behandlung mit Kalk, namentlich in der von Feldmann angewendeten Form.

Hierher gehört auch folgendes Verfahren zur gleichzeitigen Verarbeitung von Gasreinigungsmasse und Gaswasser, von C. F. Wolfrum (D. R.-P. Nr. 40215). Man entschwefelt das Gaswasser, indem man auf 50 bis 60 Thle. desselben 1 Thl. der folgenden Lösung zusetzt. Man suspendirt 1 Thl. gebrauchte Gasreinigungsmasse in 2 bis 3 Thln. Wasser und setzt dazu $1/_2$ bis 1 Thl. Schwefelsäure oder 1 bis 2 Thle. Salzsäure. In je 50 Thln. hiervon löst man 5 bis 6 Thle. Eisenocker, und hat nun eine Lösung von basischem Eisenoxydsalz. — Aus der Gasreinigungsmasse wird durch das Ausziehen mit der verdünnten Säure das Rhodanammonium entfernt, und kommt dann zu dem im Ammoniakwasser enthaltenen. Zu gleicher Zeit wird das Ferrocyanammonium der Reinigungsmasse in unlösliche Ferrocyanwasserstoffsäure umgewandelt, während schwefelsaures Ammoniak in Lösung geht. Der grünlich blaue, mit Wasser völlig ausgewaschene Rückstand hinterläßt, nachdem man ihn behufs Gewinnung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff extrahirt hat, ein Gemisch von Ferrocyanwasserstoffsäure und Berlinerblau, aus dem man 35 bis 40 Proc. Berlinerblau extrahiren kann. Die Gasreinigungsmasse wird also durch das Verfahren nicht entwerthet, sondern das Ferrocyan vielmehr in besser verwerthbare Form gebracht. — Die Lösung von basischem Eisenoxydsalz wird, wie oben erwähnt, dem rohen Gaswasser zugesetzt, und dadurch dessen Schwefelammonium zersetzt. Der entstehende Niederschlag enthält (vermuthlich nach Oxydation an der Luft) etwa 30 Proc. durch Schwefelkohlenstoff extrahirbaren Schwefel. Die rückständige Masse enthält etwa 40 Proc. Eisen in Form von basischem Ferrisulfat und Berlinerblau, und kann dem zur Reinigung des Gases dienenden Eisenocker wieder zugesetzt werden. — Das entschwefelte Ammoniakwasser wird destillirt, bis ein Fünftel übergegangen ist, in welchem sich nahezu alles kohlensaure Ammoniak findet, das auf reines Sulfat oder Ammoniakflüssigkeit verarbeitet wird. Die rückständigen vier Fünftel bringt man zweckmäßig wieder auf die Gaswascher, bis sich die Gewinnung von Ammoniumsulfat und Rhodanammonium daraus lohnt.

Ein Verfahren von Kunheim & Co. (D. R.-P. Nr. 26422) zielt darauf ab, den Schwefel vollkommen nutzbar zu machen. Man läßt auf das rohe Gaswasser im kalten Zustande einen kräftigen und möglichst zertheilten Strom atmosphärischer Luft einwirken. Hierbei findet eine Scheidung des Schwefelammoniums in Schwefelwasserstoff und Ammoniak statt. Die Gase mit dem Ueberschuß an Luft werden durch fein zertheiltes Eisenoxydhydrat geleitet und dabei der Schwefelwasserstoff absorbirt. Man kann natürliches oder künstliches Oxydhydrat, auch von anderen Metallen, anwenden. Das Oxydhydrat wird zu diesem Zwecke in einem verdünnten Brei von Erdalkalien suspendirt. Das in den Kessel *K* (Fig. 188) durch die Pumpenleitung *p* eingeführte Gaswasser wird durch die von einer Luftpumpe oder einem Injector durch das Rohr *l* eingetriebene Luft in heftig wallende Bewegung versetzt. Dabei wird hauptsächlich H_2S mit fortgerissen, während das meiste NH_3 zurückbleibt. Das mitgerissene Gaswasser bleibt

in dem Gefäß U zurück und fließt ununterbrochen wieder in den Kessel zurück, während H_2S, überschüssige Luft und etwas NH_3 durch ein durchlöchertes Rohr in das mit dem Brei von Eisenoxyd und Erdalkali etwa zur Hälfte gefüllte Gefäß A geleitet werden. Hier wird der H_2S absorbirt, und das gebildete FeS zugleich wieder zu $Fe_2(OH)_6$ und S regenerirt. Die überschüssige Luft und das Ammoniakgas gehen wieder durch ein Ueberspritzgefäß V, aus welchem das mitgerissene Eisenoxyd wieder nach A zurückgelangt. Von da gehen Luft und Ammoniakgas durch den mit Koks gefüllten Thonthurm T, welcher zur Absorption des Ammoniaks mit Schwefelsäure berieselt wird. Die Luft entweicht durch R. Das so vom Schwefel befreite Gaswasser in K wird dann wie gewöhnlich durch Kochen mit Kalk von Ammoniak befreit. Dieses Verfahren der Absorption von

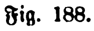
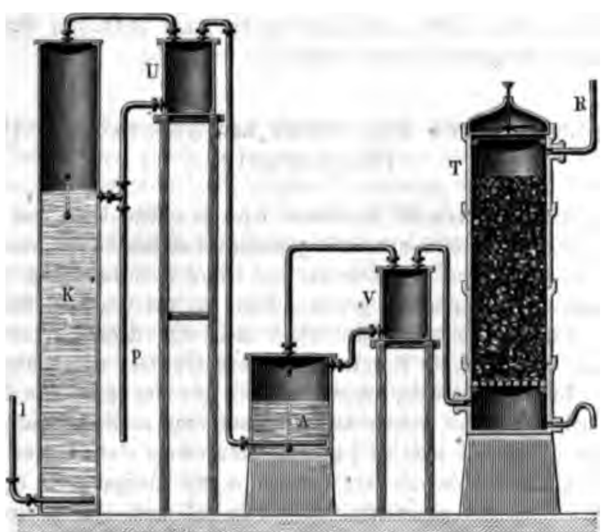


Fig. 188.



Schwefelwasserstoff mit gleichzeitiger Regenerirung des Schwefeleisens zu Schwefel und Eisenoxydhydrat kann auch auf jeden Schwefelwasserstoff anderen Ursprungs Anwendung finden.

(Hier möchte ich einschalten, daß ich die Absorption von H_2S durch eine in Wasser suspendirte Mischung von Eisen- oder Manganhydroxyd und Kalk schon in meinem englischen Patente (Nr. 1108) von 1866 beschrieben habe. Weldon hat in seinem Patente vom 18. August 1871 und wiederum in 1876 hierzu die Regeneration durch Luft in der Flüssigkeit selbst gefügt. Die gleichzeitige Durchleitung von Luft und Schwefelwasserstoff durch die Mischung von Eisenhydroxyd und Kalk ganz zu dem oben beschriebenen Zwecke hatte ich damals schon längst im halbgroßen Maßstabe ausgeführt, aber nichts darüber veröffentlicht.)

keiten, z. B. von der Knochenkohlenfabrikation, früher oft aus faulendem Harn) mit Salzsäure, oder durch Umsetzung von Ammoniumsulfat mit Kochsalz, oder durch Einleiten der Ammoniakdämpfe aus irgend einem der oben beschriebenen Apparate in Salzsäure.

Das letztere Verfahren wird weniger angewendet. Ihm steht schon der Umstand entgegen, daß metallene, selbst bleierne, Gefäße heißer Salzsäure nicht widerstehen; auch wird jedenfalls ziemlich viel Salzsäure und Salmiak mit den heißen Dämpfen fortgehen. Man arbeitet aber doch namentlich in Frankreich hier und da nach diesem Verfahren. Rationeller scheint das Verfahren einer französischen Fabrik (der Compagnie Lesage), welche die ganz concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium, wie sie von einem der früher beschriebenen Colonnenapparate erhalten wird, in einem ausgebleiten und bedeckten, mit Gasableitung versehenen Gefäße mit Salzsäure zusammenbringt, in der Art, daß beide Flüssigkeiten gleichzeitig einströmen und eine möglichst neutrale (eher etwas saure) Lösung entsteht. Gegen das Ende der Operation steigt die Temperatur bedeutend und dadurch kann leicht Ammoniak mit den Dämpfen fortgerissen werden, die man natürlich in der gewöhnlichen Weise behandeln muß, um den Schwefelwasserstoff zu zerstören. Wenn das Gefäß fast voll ist, stellt man weiteren Zufluß ein und concentrirt die Lauge durch eine Dampfschlange bis zum Krystallisationspunkt. Die Krystallisation geschieht in mit Blei ausgeschlagenen Kästen und die Krystalle kommen ganz weiß heraus, wenn man von Spüljauche ausgegangen ist. Da man im Handel große Krystalle nicht gern hat, so rührt man den Inhalt der Kästen zwei- oder dreimal täglich um. Natürlich hängt die Größe der Krystalle auch sehr von der Concentration der Lösungen ab.

Wenn man Salmiaklösung in eisernen Gefäßen eindampft, wie das namentlich in England zur Ersparniß von Brennmaterial und zur Ermöglichung von directem Feuer häufig geschieht, so muß man die Flüssigkeit stets alkalisch halten, namentlich auch den während des Eindampfens durch Zersetzung von ein wenig Salmiak entstehenden Ammoniakverlust stets decken. Wenn einmal die Flüssigkeit sauer geworden ist, löst sie schnell Eisen als Eisenammoniumchlorür auf, welches auch durch Ueberschuß von Ammoniak nicht mehr zersetzt wird. Eindampfen in Blei ist daher zwar theurer, aber viel sicherer in Bezug auf Eisengehalt.

Metallene Hähne vermeidet man besser, und wendet statt derselben Kautschukröhren mit Quetschhähnen an.

In einigen großen englischen Fabriken wird der Salmiak noch immer durch directe Sättigung von Gaswasser mit Salzsäure unter mechanischem Umrühren dargestellt. Die entweichenden übelriechenden Gase werden unter das Dampfkesselfeuer geführt und verbrannt. Die schwach saure Lösung läßt man abruhen, wobei der Theer sich im Verlaufe von drei oder vier Tagen abscheidet, und zwar (wegen der Verdünnung der Lösung) am Boden des Gefäßes. Zuweilen muß man die Lauge auch noch durch Leinwand filtriren. Die noch stark braun gefärbte Salmiaklösung wird in eisernen Pfannen durch directes Feuer abgedampft, während dessen aber durch ein wenig Kalk, Kreide oder Ammoniakwasser stets neutral oder schwach alkalisch gehalten. Während des Verdampfens scheiden sich noch immer theerige Oele ab, welche oben abgeschöpft werden, und ebenso, da die Flüssigkeit

H. Ost[1]) erwähnt, daß Pyridin durch seinen Geruch entdeckt werden kann, wenn man das Ammoniak beinahe neutralisirt. Wenn man destillirt, das Destillat in Salzsäure auffängt, abdampft und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, so bekommt man eine nur wenig Salmiak haltende Lösung. Man entfernt den Salmiak durch Platinchlorid; beim Verdunsten des alkoholischen Filtrats scheidet sich das Pyridin-Platinchlorid in charakteristischer Krystallform ab.

Verwendet wird der Salmiakgeist zu unzähligen Zwecken, in der Pharmacie, zur Wollwäsche, der Färberei, dem Zeugdruck, der Farbenfabrikation (namentlich für Cochenille ammoniacale und Cudbear; neuerdings auch zur Extraction des Indigos), der Darstellung chemischer Präparate, namentlich auch für die Carré'schen und Linde'schen Eismaschinen.

Salmiak (Ammoniumchlorid).

Dieses Salz kam früher aus Aegypten, und dies war vom 13. bis weit in das 18. Jahrhundert hinein die einzige für Europa vorhandene Quelle von Ammoniaksalzen, abgesehen von der directen Verwendung von gefaultem Harn in der Färberei rc. In Aegypten wurde Salmiak als Nebenproduct bei der Verwerthung von getrocknetem Kameelmist als Brennmaterial gemacht. Die Nahrung der Kameele besteht großentheils aus sehr salzhaltigen Pflanzen, und ihr Urin enthält schon etwas fertigen Salmiak. Die Hauptmenge desselben bildet sich jedoch erst aus den stickstoffhaltigen Substanzen und Chloriden beim Verbrennen des an der Sonne getrockneten Kameelmistes. Der dabei entstehende Ruß wurde sorgfältig gesammelt und in besonderen „Fabriken“ einer Sublimation unterworfen. Eine solche Salmiakfabrik im Delta des Nils wurde im Jahre 1720 von dem Jesuiten Sicard besucht. 40 kg Ruß sollen etwa 6 kg Salmiak geliefert haben.

Auch in anderen Ländern, wo getrockneter Mist als Brennmaterial verwendet wird, hat man bisweilen versucht, Salmiak durch Mischung des Mistes mit Kochsalz vor dem Verbrennen und Auffangen des Russes zu gewinnen. Diese Fabrikation scheint jedoch nirgends anderswo große Verbreitung gewonnen zu haben, als in Indien, woher früher ziemlich große Mengen von Salmiak ausgeführt wurden[2]). In Europa soll Salmiak zuerst durch die trockene Destillation von Oelkuchen (ein recht verschwenderisches Verfahren!) und aus dem Steinkohlenruß gewonnen worden sein. Die erste Salmiakfabrik in Deutschland war die der Gebrüder Gravenhorst zu Braunschweig, gegründet 1759. In Schottland scheint er um 1750 fabricirt worden zu sein.

Gegenwärtig wird Salmiak auf verschiedenen Wegen dargestellt: entweder durch directe Sättigung von Gaswasser (oder ähnlichen ammoniakhaltigen Flüssig-

---

[1]) Ztschr. f. analyt. Chem. 23, 59. [2]) Eine ausführliche Beschreibung der früher in Aegypten und Indien üblichen Verfahren zur Salmiakfabrikation findet sich in „Chemistry as applied to the Arts and Manufactures“, London, Mackenzie, vol. I, p. 188.

leiten, z. B. von der Knochenkohlenfabrikation, früher oft aus faulendem Harn; mit Salzsäure, oder durch Umsetzung von Ammoniumsulfat mit Kochsalz, oder durch Einleiten der Ammoniakdämpfe aus irgend einem der oben beschriebenen Apparate in Salzsäure.

Das letztere Verfahren wird weniger angewendet. Ihm steht schon der Umstand entgegen, daß metallene, selbst bleierne, Gefäße heißer Salzsäure nicht widerstehen; auch wird jedenfalls ziemlich viel Salzsäure und Salmiak mit den heißen Dämpfen fortgehen. Man arbeitet aber doch namentlich in Frankreich hier und da nach diesem Verfahren. Rationeller scheint das Verfahren einer französischen Fabrik (der Compagnie Lesage), welche die ganz concentrirte Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium, wie sie von einem der früher beschriebenen Colonnenapparate erhalten wird, in einem ausgebleiten und bedeckten, mit Gasableitung versehenen Gefäße mit Salzsäure zusammenbringt, in der Art, daß beide Flüssigkeiten gleichzeitig einströmen und eine möglichst neutrale (eher etwas saure) Lösung entsteht. Gegen das Ende der Operation steigt die Temperatur bedeutend und dadurch kann leicht Ammoniak mit den Dämpfen fortgerissen werden, die man natürlich in der gewöhnlichen Weise behandeln muß, um den Schwefelwasserstoff zu zerstören. Wenn das Gefäß fast voll ist, stellt man weiteren Zufluß ein und concentrirt die Lauge durch eine Dampfschlange bis zum Krystallisationspunkt. Die Krystallisation geschieht in mit Blei ausgeschlagenen Kästen und die Krystalle kommen ganz weiß heraus, wenn man von Spüljauche ausgegangen ist. Da man im Handel große Krystalle nicht gern hat, so rührt man den Inhalt der Kästen zwei- oder dreimal täglich um. Natürlich hängt die Größe der Krystalle auch sehr von der Concentration der Lösungen ab.

Wenn man Salmiaklösung in eisernen Gefäßen eindampft, wie das namentlich in England zur Ersparniß von Brennmaterial und zur Ermöglichung von directem Feuer häufig geschieht, so muß man die Flüssigkeit stets alkalisch halten, namentlich auch den während des Eindampfens durch Zersetzung von ein wenig Salmiak entstehenden Ammoniakverlust stets decken. Wenn einmal die Flüssigkeit sauer geworden ist, löst sie schnell Eisen als Eisenammoniumchlorür auf, welches auch durch Ueberschuß von Ammoniak nicht mehr zersetzt wird. Eindampfen in Blei ist daher zwar theurer, aber viel sicherer in Bezug auf Eisengehalt.

Metallene Hähne vermeidet man besser, und wendet statt derselben Kautschukröhren mit Quetschhähnen an.

In einigen großen englischen Fabriken wird der Salmiak noch immer durch directe Sättigung von Gaswasser mit Salzsäure unter mechanischem Umrühren dargestellt. Die entweichenden übelriechenden Gase werden unter das Dampfkesselfeuer geführt und verbrannt. Die schwach saure Lösung läßt man abruhen, wobei der Theer sich im Verlaufe von drei oder vier Tagen abscheidet, und zwar (wegen der Verdünnung der Lösung) am Boden des Gefäßes. Zuweilen muß man die Lauge auch noch durch Leinwand filtriren. Die noch stark braun gefärbte Salmiaklösung wird in eisernen Pfannen durch directes Feuer abgedampft, während dessen aber durch ein wenig Kalk, Kreide oder Ammoniakwasser stets neutral oder schwach alkalisch gehalten. Während des Verdampfens scheiden sich noch immer theerige Oele ab, welche oben abgeschöpft werden, und ebenso, da die Flüssigkeit

alkalisch gehalten wird, etwas Eisenoxyd. Die entweichenden Dämpfe sollten condensirt werden, da sie viel Gestank verbreiten. Wenn die Lösung genügend concentrirt ist, läßt man sie in cylindrische Bottiche, 2 bis 3 m Durchmesser und 0,7 m tief, zum Krystallisiren ab, was in 6 bis 10 Tagen beendigt ist. Alle 6 bis 8 Stunden rührt man um, um kleine Krystalle zu erhalten, was für die Sublimation besser ist. Nach Beendigung der Krystallisation läßt man die Mutterlauge durch ein Zapfenloch im Boden abfließen, den man am besten gleich von vornherein nach dieser Seite geneigt macht.

Um Salmiak aus schwefelsaurem Ammoniak zu machen, setzt man einer concentrirten Lösung desselben die äquivalente Menge Kochsalz zu, rührt gut um und dampft ein, wobei einfach gewässertes Natrinmsulfat ausfällt, während Salmiak in Lösung bleibt:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2NH_4Cl.$$

Das Natriumsulfat wird mit durchlöcherten Schaufeln ausgesoggt und auf kupfernen Platten abtropfen gelassen, so daß die Lauge immer wieder in die Pfanne zurückfließt, und etwas mit Wasser abgewaschen. Wenn die Flüssigkeit von Glaubersalz größtentheils befreit ist, was man daraus sieht, daß sie statt der groben Krystalle sich mit einer irisirenden Salzhaut bedeckt, so läßt man sie in bleiernen Gefäßen erkalten und wäscht den auskrystallisirenden Salmiak erst mit schwacher Salmiaklösung, dann mit etwas reinem Wasser.

Th. Schmidtborn[1]) macht Salmiak durch Umsetzung von schwefelsaurem Ammoniak mit Chlorkalium. Er benutzt einen verbleiten Bottich mit Siebboden, Rührwerk und Dampfspirale, in dem 2½ Tonnen schwefelsaures Ammoniak mit Wasser, oder später mit der beim Reinigen des Kaliumsulfats erhaltenen Lauge zu einem specif. Gew. 1,142 aufgelöst wird. Man erhitzt zum Sieden und trägt unter Umrühren die genau äquivalente Menge von Chlorkalium ein, worauf man noch 10 Minuten weiter sieden und ½ Stunde klären und dann ablaufen läßt. Das Kaliumsulfat bleibt großentheils als Niederschlag auf dem Siebboden, während die heiße Flüssigkeit abläuft; durch systematisches Auslaugen mit warmem Wasser kann man dem Kaliumsulfat das Ammoniaksalz bis auf ½ Proc. entziehen, und so etwa 70 Proc. des Kaliumsulfats erhalten. Die Waschwässer werden zum Anstellen einer frischen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak verwendet. Beim Abkühlen der heißen Flüssigkeit krystallisirt mehr Kaliumsulfat aus, noch mehr durch die erste Concentration der Lauge. Bei weiterer Concentration und Abkühlung ohne Umrühren bekommt man ein Salzgemenge in zwei Schichten; die oberen 3/5 sind Chlorammonium von circa 94 Proc., verunreinigt mit 6 Proc. Kaliumsulfat, Natriumsulfat und Kochsalz, die unteren 2/5 etwa 78 Proc. Chlorammonium mit 22 Proc. Kaliumsulfat. Die obere Schicht läßt sich schon durch Decken, die zweite nur durch Umkrystallisiren in Salmiak von 98 bis 99 Proc. überführen. Für letzteren Zweck hängt man das Salz in gelochten Einsätzen in siedend heiße Lauge, worin in wenigen Minuten der Sal-

[1]) Chem. Zeitg. 1886, S. 1499; Amer. Pat. Nr. 380155.

miak aufgelöst ist, während das krystallinische Kaliumsulfat ungelöst auf dem Einsatz zurückbleibt und mit ihm herausgehoben wird. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorammonium aus, das, wie auch das Kaliumsulfat, durch Centrifugiren entwässert wird; der Salmiak wird dann noch in einer geheizten Kammer getrocknet. — Als Vorzug des (in einer amerikanischen Fabrik eingeführten) Verfahrens bezeichnet der Erfinder, daß keine theilweise Rückzersetzung beim Erkalten der Laugen stattfindet, und daß das Kaliumsulfat die Kosten des Chlorkaliums mehr als deckt. (Das ist doch bei Natriumsulfat gegenüber dem Kochsalz noch mehr der Fall.)

Kuentz hat vorgeschlagen, Salmiak durch directe Destillation von Ammoniakwasser in eine saure Lösung von Calciumphosphat zu machen, wie man sie durch Auflösen von natürlichem Phosphat in Salzsäure erhält:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,HCl = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2.$$

Die Reaction mit dem in die Lösung hineindestillirenden, oder auch als concentrirte Ammoniakflüssigkeit direct zugefügten Ammoniumcarbonat bringt einen Niederschlag von zweibasischem Calciumphosphat und Calciumcarbonat hervor, welcher ein viel werthvollerer Dünger als das natürliche Phosphat ist, während Salmiak in Lösung bleibt. Der Zweck des Verfahrens ist der, die zur Darstellung von Superphosphat und gefälltem Phosphat nöthige Säure zu ersparen, da diese Säure zur Salmiakdarstellung verbraucht wird; aber das Verfahren scheint keine praktische Anwendung gefunden zu haben. Die theoretische Gleichung würde sein:

$$CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 =$$
$$2\,CaHPO_4 + CaCO_3 + 4\,NH_4Cl + CO_2 + H_2O.$$

Ein anderes von Kuentz vorgeschlagenes Verfahren beruht darauf, das rohe Gaswasser mit unreinem Eisenchlorür zu behandeln, das man aus Pyritschiefern und Kochsalz macht. Man erhält so eine Lösung von Salmiak und einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat und Ferrocarbonat, gemischt mit etwas Schwefeleisen, welches ein vorzügliches Reinigungsmittel für Leuchtgas ist. Hierbei wird das Entweichen von übelriechenden Gasen vermieden.

Ein weiteres Verfahren ist folgendes: Man setzt zu „concentrirtem Gaswasser“ (S. 544) eine Lösung von Chlorcalcium, welches ja ein werthloses Nebenproduct vieler chemischer Operationen ist, so lange noch ein Niederschlag erfolgt; vermittelst einer Filterpresse erhält man dann Kuchen von Calciumcarbonat und eine Lösung von Salmiak, welche man mit Salzsäure ansäuert, um Schwefelammonium zu zerstören. Das Calciumcarbonat reißt die meisten Verunreinigungen nieder, so daß man auf diesem Wege selbst das Ammoniakwasser von der Knochenverkohlung u. dgl. zur Darstellung von reinem Salmiak benutzen kann.

Gentles (E. P. Nr. 2224, 1878) destillirt das Ammoniumcarbonat :c. des Gaswassers in eine rohe Lösung von Chlorcalcium, welche in einem Gefäß mit Rührwerk enthalten ist. Man trennt die Lösung von dem Niederschlage, säuert sie an, um etwa vorhandenes Arsen als Sulfid zu fällen und macht das klare Filtrat wieder mit Ammoniak alkalisch, um das Eisen als Oxyd zu fällen. —

Diese auf Anwendung von Chlorcalcium begründeten Verfahren dürften wohl Beachtung verdienen.

Ein sehr eigenthümliches Verfahren ist das von Th. Heskin (E. P. Nr. 2491, 1884). Er zersetzt Borax durch Schwefelwasserstoff, löst die abgeschiedene Borsäure in starkem Salmiakgeist auf und zersetzt das borsaure Ammoniak durch Kochsalz, wodurch Borax (borsaures Natron) regenerirt wird.

Der Rohsalmiak ist durch theerige Verunreinigungen mehr oder weniger dunkel gefärbt und enthält auch noch verunreinigende Salze, namentlich schwefelsaures und unterschwefligsaures Ammoniak, sowie Wasser. Man bringt ihn in einer Schicht von etwa 0,1 m Dicke auf Eisenplatten, welche von dem abgehenden Feuer der Sublimiröfen geheizt werden, aber nicht so weit, daß Salmiak verflüchtigt würde. Hier gehen Wasser und freie Säure fort und werden die theerigen Stoffe größtentheils verkohlt. Der gedarrte Salmiak ist jetzt von grauweißer Farbe und sollte so schnell als möglich in die Sublimirgefäße kommen, um nicht wieder Feuchtigkeit anzuziehen.

Wenn der Rohsalmiak durch directe Sättigung von Gaswasser mit Salmiak gemacht worden ist (ein Verfahren, das wirklich als ganz irrationell aufgegeben werden sollte), so verursacht das Trocknen oder Rösten desselben einen sehr übeln Geruch, welcher bei dem aus destillirtem Ammoniak gemachten Salz nicht eintritt.

Als Sublimirgefäße wendet man zuweilen irdene Töpfe in langen Reihen, auch wohl große Glasballons an. Dies ist das in Aegypten und sonst im Orient übliche Verfahren, und es wird auch in Frankreich ausschließlich ausgeübt, weil die dortigen Käufer die kleinen hierbei erhaltenen Kuchen vorziehen.

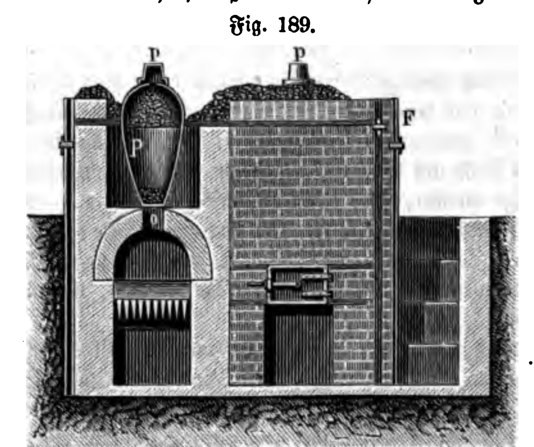
Dies ist aber sehr theuer, erstens weil es viel Arbeit kostet, und zweitens, weil die Gefäße jedesmal zerbrochen werden müssen. In England bedient man sich daher ausschließlich großer eiserner Kessel, aus einem Stücke gegossen, oder aus mehreren solchen zusammengesetzt, von 1 bis 3 m Durchmesser. Größere Gefäße sind vortheilhafter, als kleinere, weil man für sie kaum mehr Feuerung, Bedienung und Zeit zur Abtreibung als für kleinere braucht. Sie sind mit feuerfesten Steinen ausgesetzt und werden durch eine Feuerung von unten und ringförmige Züge um die Seiten herum geheizt. Ihr Boden wird am besten einwärts gebogen, damit die Hitze auf eine größere Oberfläche wirkt. Bedeckt sind die Kessel von eisernen, nach oben gewölbten Platten, welche an drei Stellen Ringe zur Anbringung von Ketten haben, um sie mit Hülfe eines Laufkrahns u. dgl. aufheben zu können. In der Mitte haben sie ein Loch, das mit einer Eisenstange verschlossen ist, die man von Zeit zu Zeit entfernt, um den permanenten Gasen einen Ausweg zu geben. Sie werden mit einem schlecht leitenden Materiale bedeckt, um die Hitze zusammenzuhalten. Sublimirgefäße von 0,9 m Durchmesser fassen 500 kg, solche von 1,5 m Durchmesser 750 bis 900 kg, solche von 2,7 m Durchmesser 2000 bis 2500 kg Salz.

Die Operation muß genau regulirt werden. Zuerst feuert man scharf; sobald die Sublimation anfängt, muß man aber nachlassen, denn bei zu hoher Temperatur werden zu viel empyreumatische Substanzen auf einmal frei und stören die Erstarrung des Salzes. Bei zu niedriger Temperatur wird das Salz

locker und undurchsichtig, was seiner Verkäuflichkeit schadet. Der Deckel soll dabei so heiß werden, daß ein Tropfen Wasser darauf ins Kochen kommt und rasch verdampft.

Die erste am Deckel anliegende Schicht ist stets bräunlich. Vermuthlich kommt dies daher, daß immer noch ein wenig Wasser im gedarrten Salmiak bleibt, das sich am Deckel condensirt und Eisenoxyd losweicht. Später kann eine Färbung durch Eisenchloride entstehen.

Fig. 189.



Die Sublimation kann 5 bis 9 Tage dauern, wird aber meist am Ende jeder Woche durch Aufheben des Deckels unterbrochen, nachdem man das Feuer einige Zeit vorher gedämpft hat. Man treibt die Sublimation nicht bis zum letzten Reste; dann würde die Temperatur zu hoch steigen; die kohligen Verunreinigungen würden zerstört und durch die Dämpfe das Ansehen des Salmiaks beeinträchtigt werden. Man findet dann an dem Deckel eine Schicht von 60 bis 100 mm Dicke, welche man abschlägt. Die erwähnte braune Schicht wird mit Aexten abgeschlagen oder abgehobelt.

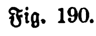
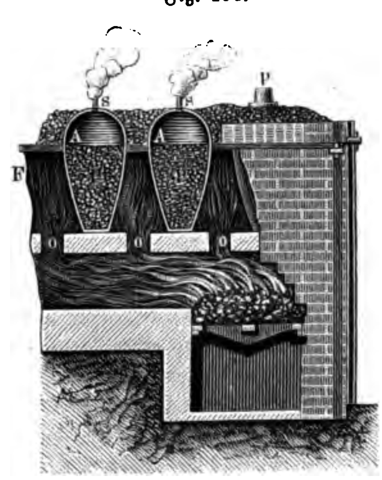


Fig. 190.



Das französische Sublimationsverfahren wird durch Fig. 189 und 190 versinnlicht. Man bedient sich irdener Töpfe *PP* von etwa 50 cm Höhe und 30 bis 35 cm Weite, von denen 20 Stück in zwei Reihen in einem an einem Ende gefeuerten Galeerenofen eingesetzt sind. Die Töpfe stehen auf einem Gewölbe mit Durchbrechungen *oo* und werden auf zwei Drittel ihrer Höhe durch die Gußeisenplatte *F* unterstützt, auf welcher eine Sandschicht bis über die Decke der Töpfe ausgebreitet ist. Nachdem sie mit trockenem krystallisirtem Salmiak, dem man zuweilen 20 bis 30 Proc. Knochenkohle beimengt, beschickt worden sind, setzt man sie in den Ofen ein, bedeckt sie mit Sand und erhitzt zuerst gelinde, um Springen zu verhüten. Die noch vorhandene Feuchtigkeit entweicht durch die Oeffnungen *ss* und bald kommen die dicken weißen Dämpfe von Salmiak, worauf man einen

gewöhnlichen Blumentopf p als Deckel aufsetzt. Das Sublimat sammelt sich zum Theil in dem oberen Theile von P, zum Theil in dem Blumentopf p. Die Oeffnungen ss verstopfen sich allmälig und gegen das Ende der Operation, wenn man das Feuer verstärken muß, um das dichte und durchscheinende Aussehen, wie es von dem Handelsproduct gefordert wird, zu erreichen, entsteht ein gewisser Druck in dem Apparate. Um hinreichend große Kuchen zu erhalten, muß man die Töpfe mehrmals neu beschicken. Zu diesem Zwecke reinigt man die Oeffnungen und wiederholt die Operation. Nach zwei oder drei Hitzen sind die Kuchen groß genug, man nimmt nun die Töpfe, nachdem sie etwas erkaltet sind, heraus und zerbricht sie, um das Sublimat zu erhalten. Das Ganze dauert etwa 2 Tage.

An einigen Orten verwendet man der Billigkeit wegen gläserne Kolben oder Ballons. Diese sind meist etwa 30 cm im Durchmesser und 60 cm hoch und halten etwa 9 kg der Mischung von trockenem Salmiak und Knochenkohle. Man setzt sie in einer Doppelreihe von je 8 bis 10 Stück in gußeiserne Kessel, die in einem Galeerenofen erhitzt werden. Die Kolben stecken etwa zu zwei Dritteln in den als Sandbad dienenden Kesseln; das herausragende Drittel ist bis zum Halse mit Sand überschüttet, und die Oeffnung mit einer Bleiplatte zugedeckt. Wenn diese sich mit einem glasigen Sublimat von Salmiak bedeckt zeigt, so entblößt man den herausragenden Theil des Kolbens von Sand und nimmt Acht, daß die Bleiplatte nicht zu stark an das Glas anbäckt, indem man zeitweise an ihre Unterseite klopft. Wenn das Sublimat glasig ist, und die Bleiplatte beim Anklopfen von unten nicht mehr mit Dampfentwickelung gehoben wird, so läßt man sie ruhig oben; aber die oberste Oeffnung darf sich nie vollständig verstopfen, weshalb man mit einem spitzigen Eisen hineinbohrt. Die Operation dauert 12 bis 16 Stunden. Dann nimmt man die Bleideckel ab, und ersetzt sie durch Korkstopfen oder Baumwollbäusche und läßt alles langsam abkühlen. Während der Abkühlung dehnt sich der Salmiak aus und zersprengt das Glas. Der von Glas befreite Kuchen wird mit einem Messer abgekratzt, um alle schmutzigen Stellen zu entfernen und wird in Form von Broden verpackt. Er ist krystallinisch und vollkommen weiß.

Der französische Salmiak, der solchergestalt in irdenen oder gläsernen Gefäßen sublimirt ist, ist reiner als der in Eisengefäßen sublimirte englische. Die Zerstörung der Sublimationsgefäße bei jeder Operation macht die Operation kostspielig, und man sieht nicht recht ein, warum man nicht lieber Steinzeuggefäße in zwei Hälften nimmt, welche eine größere Anzahl Operationen aushalten würden.

Manche Consumenten (in Frankreich) verlangen noch heute, daß der sublimirte Salmiak so grau und schmutzig aussehe, wie der früher in Aegypten aus Kameelmist dargestellte, und man trägt diesem Rechnung, indem man etwas fettige, beim Sublimiren Ruß abgebende Substanzen dem zu sublimirenden Salmiak beimengt. Sonst soll der sublimirte Salmiak weiß, durchscheinend, von faseriger Structur und fest, nicht porös und leicht sein.

Zuweilen setzt man dem Salmiak vor der Sublimation einige Procent sauren phosphorsauren Kalk oder Ammoniumphosphat zu, um Eisen zurückzuhalten.

Calvert schlug vor, um die Sublimation des Salmiaks zu einer billigern und continuirlichen Arbeit zu machen, und denselben zugleich in einer für die Anwendung bequemen Form zu erhalten, den Salmiak sehr scharf zu trocknen und ihn aus einer Batterie von thönernen, abwechselnd zu beschickenden Retorten in großen, inwendig mit Cement glatt verputzten Kammern zu sublimiren, in denen er sich als feines Pulver ansetzt. Dieser recht rationell aussehende Vorschlag wurde auch im Großen ausgeführt, hat sich aber in der Praxis nicht bewährt, so daß man jetzt nirgends nach dieser Weise arbeitet; möglicher Weise steht ihm gerade der Umstand entgegen, daß die Consumenten einmal den Salmiak in der ihnen bekannten und seine Reinheit (nicht sicher!) verbürgenden Form des faserigen, durchscheinenden, gesinterten Sublimats haben wollen. Uebrigens soll auch dabei der Salmiak nie hinreichend rein, namentlich nicht eisenfrei gefallen sein, obwohl Calvert vor dem Sublimiren Thierkohle und Phosphate zusetzte.

Käuflicher sublimirter Salmiak tritt in Form von Kuchen oder Scheiben im Gewichte von 5 bis 20 kg, bisweilen bis zu 50 kg auf. Sie sind weiß, durchscheinend, fettglänzend und klingend, und sind aus parallelen Schichten von faseriger Structur gebildet.

Außer im sublimirten Zustande kommt der Salmiak auch krystallisirt zu bedeutend billigerem Preise im Handel vor. Man braucht hierzu nur den rohen Salmiak ein oder mehrere Male umzukrystallisiren, wobei die Lösung jedesmal durch Thierkohle filtrirt wird. Auch in Hutform findet man ihn; die Krystalle werden dann mit heißer gesättigter Lösung zu einem Brei angerührt und das Ganze in Zuckerhutformen aus innen glasirtem Thon dem Erstarren überlassen. Nach einigen Tagen entfernt man von der Oeffnung im Boden den sie bis dahin verschließenden Pfropf, läßt die Mutterlauge abfließen, nimmt die Brode durch Umkehren der Form heraus und läßt sie in einer Trockenstube vollends austrocknen. Sie werden nie so fest wie Hutzucker. Der größte Theil des Salmiaks geht jedoch in sublimirter Form im Handel. Die Consumenten wollen ihn nun einmal in dieser Form haben, obwohl er dann meist doppelt so viel wie das krystallisirte Salz kostet, und nicht besser ist. Ein von der französischen Gesellschaft Lesage gemachter Versuch, den sublimirten Salmiak durch stark zusammengepreßte Kuchen von krystallisirtem Salmiak in Scheiben von 10 cm Durchmesser und $2^1/_2$ cm Dicke zu ersetzen, mußte aus Mangel an Absatz aufgegeben werden.

Der Salmiak wird größtentheils in der Pharmacie, zum Löthen, beim Verzinken (Galvanisiren) von Eisenblech, in der Färberei und Zeugdruckerei und Farbenfabrikation verwendet. Für die letzteren Zwecke kommt es häufig darauf an, daß er eisenfrei sei. Früher glaubte man, daß dies bei farblosem Salmiak stets der Fall sei; aber Wurtz hat gezeigt, daß nur Eisenchlorid im Salmiak durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt wird, während Eisenchlorür weder durch die Farbe noch durch die gewöhnlichen Reactionen entdeckt werden kann. Das Eisenchlorür kann aus dem Chlorid durch die reducirende Wirkung des Salmiaks selbst entstehen, z. B.:

$$3 Fe_2Cl_6 + 2 NH_4Cl = 6 FeCl_2 + 8 HCl + 2 N.$$

Um ein ganz eisenfreies Product zu erzeugen, leitet man ganz wenig Chlorgas durch siedend heiße Salmiaklösung (nicht im Ueberschuß, damit nicht der furchtbar explosive Chlorstickstoff entsteht), setzt etwas Ammoniak zu, worauf das jetzt völlig in Oxydhydrat verwandelte Eisen in braunen Flocken niederfällt, filtrirt schnell ab und läßt krystallisiren. Auch durch Zusatz von etwas phosphorsaurem Kalk vor der Sublimation soll sich ein eisenfreies Product erzeugen lassen (s. o.).

Zur Herstellung des bekannten Eisenkittes braucht man ein Gemenge von 100 Thln. Eisenfeile, 2 Thln. Schwefelblumen und 1 Thl. Salmiak.

Eine nicht unbedeutende Menge Salmiak (krystallisirtem) wird zur Speisung der in Telegraphenämtern ꝛc. so viel gebrauchten Leclanché-Batterien gebraucht. Zu diesem Zwecke soll er frei von Blei sein, welches für die Function der Batterien sehr störend ist, und soll deshalb durch Schwefelammonium von Metallen befreit sein.

Die Gesammtproduction von sublimirtem Salmiak in England belief sich im Jahre 1886 auf etwa 1000 Tonnen; außerdem wurde ein wenig krystallisirter Salmiak fabricirt [1]).

Kohlensaures Ammoniak.

Das käufliche kohlensaure Ammoniak (Hirschhornsalz) ist, wie auf S. 511 näher dargelegt worden ist, in Wirklichkeit ein Gemenge oder eine Molecularverbindung von saurem Ammoniumcarbonat und carbaminsaurem Ammoniak, wie sie bei der Sublimation von selbst entstehen. Der dafür früher öfter angewendete Name: anderthalbfach kohlensaures Ammoniak (Ammoniumsesquicarbonat) wäre daher selbst dann nicht richtig, wenn das Salz die empirische Zusammensetzung eines solchen, z. B. 4 Mol. NH_3 auf 3 Mol. CO_2, besäße, da die Formel keinesfalls eine so einfache ist. Ein Salz von der eben erwähnten Formel würde, wie auf S. 511 gezeigt, 28,81 Proc. NH_3 und 55,96 Proc. CO_2 enthalten. Das im Handel meist, namentlich in Deutschland, vorkommende Salz kommt dieser Zusammensetzung in der That am nächsten; so wird mir von einem der deutschen Fabrikanten die Durchschnitts-Zusammensetzung seines kohlensauren Ammoniaks = 25 Proc. NH_3 und 52 Proc. CO_2 angegeben. In England ist seit längerer Zeit ein an Ammoniak reicheres Product fabricirt worden; schon 1870 fand Divers ein solches, welches $3 NH_3$ auf $2 CO_2$ enthielt (S. 511) und auch heute geht als „Hill'sche Waare“ ein Salz im Handel, welches reicher an Ammoniak als das „Sesquicarbonat“ ist, nämlich circa 30 Proc. NH_3 enthält; vgl. auch das von mir und Smith im Jahre 1883 analysirte Salz mit 31,3 Proc. NH_3. Andererseits fanden Hanekop und Reismann im Jahre 1886 im Handel eine Waare, welche in Wirklichkeit Ammoniumbicarbonat vorstellte, ebenso Topf (Ztschr. f. analyt. Chem. **26**, 158). Von dem oben erwähnten Fabrikanten wird mir mitgetheilt, daß dieses Salz im Handel keinen Beifall gefunden hat, und nur

[1]) Twenty third Report on Alkali etc. Acts, p. 26.

für Specialzwecke, z. B. als Ersatz für gefaulten Urin in der Wollwäscherei, gebraucht wird. Da das kohlensaure Ammoniak des Handels fast ausschließlich für Backzwecke gebraucht wird, also nur durch seine Verflüchtigung Aufblähen des Teiges hervorrufen soll, so ist der mehr oder minder große Ammoniakgehalt nicht von so sehr großer Wichtigkeit.

Kohlensaures Ammoniak wird bei der trockenen Destillation thierischer Substanzen gebildet, und wird oft als fester Absatz in den Kühlröhren gefunden, wenn die Substanzen trocken gewesen waren. Dieser Absatz, welcher braune Krusten bildet, war früher als „Hirschhornsalz“ bekannt, und war stets von einer wässerigen Flüssigkeit begleitet, einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, bekannt unter dem Namen „Hirschhorngeist“. Beide sind sehr stark mit theerigen Stoffen verunreinigt und können nicht durch einmalige Umdestillation gereinigt werden, sondern nur durch eine dritte Destillation mit Beinschwarz. Diese Fabrikation wird jetzt selten ausgeführt.

Man stellt jetzt kohlensaures Ammoniak gewöhnlich aus schwefelsaurem Ammoniak (kaum mehr aus Salmiak wegen des höheren Preises) durch Mischen mit kohlensaurem Kalk und Sublimation dar. Es bleibt schwefelsaurer Kalk in der Retorte zurück und das verdampfende Gemenge von Ammoniak, Kohlensäure und Wasserdampf (welcher nie fehlen darf) condensirt sich beim Erkalten zu festem, kohlensaurem Ammoniak. Das Gemenge von 1 Thl. Ammoniumsulfat mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. geschlämmter Kreide, dem man bisweilen noch etwas Holzkohlenpulver beimengt, wird in cylindrischen, liegenden Gußeisenretorten erhitzt, von denen gewöhnlich mehrere zugleich durch ein gemeinschaftliches Feuer erhitzt werden, ähnlich wie Gasretorten oder Holzessigretorten. Die Hitze darf anfangs keine sehr große sein, muß aber später bis zur Rothgluth gesteigert werden.

Die Dämpfe werden durch ein weites Rohr in Bleikammern geleitet, gewöhnlich in zwei oder mehrere solche hinter einander, welche eine Einfahrthür zur Entfernung des Salzes besitzen. Aus der letzten Kammer austretend läßt man die Dämpfe, um kein Ammoniak zu verlieren, noch durch Schwefelsäure absorbiren, am besten durch Aufsteigen in einem kleinen, mit der Säure berieselten, bleiernen Koksthurm. In den Kammern findet die Verdichtung nur durch Luftkühlung statt; man kann dieselben jedoch auch mit einem Mantel zur Wasserkühlung versehen. Man nimmt so viele Operationen hinter einander vor, bis sich eine hinreichend dicke Kruste gebildet hat, die man von außen mit Hammerschlägen lockert und dann nach Oeffnung der Thüren vollends losbricht. Zu dick darf man die Kruste nicht werden lassen, weil sonst die Luftkühlung ungenügend wirkt und das Salz zu fest und zu schwer ablösbar wird.

Eine passende Disposition ist die von fünf Retorten, 0,5 m im Durchmesser, 2 m lang, durch ein Feuer geheizt, mit zwei Verdichtungskammern, jede 2,5 bis 3 m lang und breit und 2 m hoch. Sie können alle acht Stunden neu beschickt werden. Man bringt in den Deckeln der Retorten eine durch ein Loch gehende Krücke zum Umrühren der Mischung während der Operation an, und sorgt natürlich dafür, daß die Retorten immer abwechselnd beschickt werden. Ein solcher Apparat kann 14 Tage gehen, ehe man die Kammern zu befahren braucht, bei welcher Arbeit die Arbeiter sich mit Essig getränkte Schwämme vor Mund und

inden. Man muß während der Arbeit darauf sehen, daß sich die Ver-
gsröhren zwischen den Retorten und Kammern nicht verstopfen.

Im Boden der Condensationskammern befindet sich ein Rohr zum Abfließen
n wenig gesättigter Ammoniumcarbonatlösung, welche sich in Folge der
iberschüssig vorhandenen Feuchtigkeit bildet; auch entweicht hier ein wenig
f.

Das bei der ersten Operation entstandene Hirschhornsalz ist noch immer
ırein, wenigstens wenn man dazu rohes schwefelsaures Ammoniak verwendet
s ist dann durch theerige Substanzen braun gefärbt und kommt bisweilen
nmonium carbonicum pyro-oleosum in den Handel. Auch enthält es
twas mitgerissene Kreide oder Gyps. Nach Divers (S. 511), der jedoch
ı kleinen Maßstabe arbeitete, hat dieses Product nicht die Zusammensetzung
ıflichen kohlensauren Ammoniaks, da während der Destillation kein Ammo-
ıtweicht, sondern ist vielmehr neutrales Ammoniumcarbonat, $(NH_4)_2CO_3$,
ermuthlich eher carbaminsaures Ammoniak, $(NH_4)CO_2(NH_2)$; bei un-
oder warmen Vorlagen wird jedoch ein saures Carbonat gebildet und das
, das heißt das käufliche Salz, entsteht stets beim Umsublimiren des ersten
ctes. In meinem Laboratorium gemachte Versuche haben die Behauptung
ivers durchaus bestätigt.

Das erste Product ist noch immer unrein. Meist wird es durch Um-
iren in das gewöhnliche, in schön weißen, faserigen, durchscheinenden Kuchen
) mm Dicke erscheinende Salz verwandelt. Dies geschieht fast kostenlos
die von dem Retortenofen abziehende Wärme, welche unter einer Reihe von
n, mit cylindrischen bleiernen Hüten bedeckten Kesseln hinzieht; in diese
man das rohe Salz mit ein wenig Wasser, ohne welches das reine Salz
durchscheinend ausfällt, und gewinnt das letztere als Sublimat in den
en Aufsätzen. Bisweilen setzt man die Kessel nicht dem directen Feuer
ondern stellt sie in ein gemeinschaftliches Wasserbad, welches ebenfalls durch
gehende Feuer des Retortenofens geheizt wird; eine Temperatur von 70°
zur Resublimation, und es ist vortheilhaft, diese nicht zu überschreiten,
ıs Salz dann schöner ausfällt und weniger Verlust durch Verflüchtigung
ibet. Die Bleihüte macht man am besten so, daß man eine Bleitafel zu
Cylinder von etwa 30 cm Durchmesser und 75 cm Höhe zusammenlegt,
nit einer Bleiplatte bedeckt und die Fugen mit Papier verklebt. Nach
gter Sublimation reißt man die Papierstreifen ab, rollt das Blei aus einander
nn so den Salzkuchen ohne Weiteres herausnehmen.

Ein anderer Umsublimirungsapparat [1]) besteht aus einer Eisenpfanne von
ı unterer und 0,6 m oberer Breite, 5 m Länge und 0,75 m Höhe, in deren
acht 0,30 m weite Löcher angebracht sind, auf denen 0,75 m hohe conische
te sitzen. Man kann in diesen 14 Tage arbeiten, ehe man die Operation
richt und die Hüte abnimmt, welche durch Klammern oder Keile zusammen-
n werden. Nach dem Lösen der letzteren kann man die Salzmasse heraus-
ı, die außen gut abgeschabt werden muß, wo sie an dem Blei angesessen

[1]) Bell, Chem. News 12, 303.

hatte. Man verpackt sie meist in Steinkruken. In dem Eisengefäße bleibt Flüssigkeit zurück, welche man für die nächste Operation größtentheils zurückläßt.

Die verschiedenen im Handel gefundenen Qualitäten von weißem kohlensaurem Ammoniak scheint man durch mehr oder weniger schnelles Erhitzen und durch Zusatz von mehr oder weniger Wasser zu der Beschickung zu erzielen.

Es liegt auf der Hand, daß das gewöhnlich beschriebene Verfahren zur Darstellung von Hirschhornsalz kein ganz rationelles ist. Da in letzterem die Hälfte mehr Kohlensäure als in neutralem Salze (nach Divers $1\frac{1}{2}$ mal so viel) enthalten ist, nach den Versuchsbedingungen aber nur Kohlensäure hinreichend für letzteres vorhanden sein kann, so muß ein großer Theil des Ammoniaks in unverbundenem Zustande fortgehen. Man könnte dem sicher abhelfen, wenn man in die Verdichtungskammern Kohlensäure leitete, welche sogar im Ueberschusse der Bildung des gewöhnlichen Hirschhornsalzes nicht im Wege steht (S. 511).

Nach den a. v. S. erwähnten Versuchen von Divers würde es scheinen, daß das rohe Salz in Wirklichkeit das neutrale kohlensaure Ammoniak wäre, welches erst beim Umsublimiren in „käufliches“ verwandelt wird. Dann würde also der Ammoniakverlust erst in dem letzten Stadium entstehen, und die Kohlensäure sollte erst dann eingeführt werden. Es sollte aber möglich sein, nach meinem obigen (schon 1882 gemachten) Vorschlage schon das rohe Salz von der richtigen Zusammensetzung zu erhalten. In der That geschieht dies wenigstens in einer Fabrik.

Man kann übrigens auch durch Sublimiren des Ammoniumbicarbonats (S. 510) das gewöhnliche käufliche kohlensaure Ammoniak darstellen, wobei eben der Ueberschuß von Kohlensäure nichts schadet.

Andere Methoden zur Fabrikation von kohlensaurem Ammoniak.

Sehr radical ist das Verfahren von Kunheim & Co. in Berlin, wo man das Gasgemenge gleich von der Destillation des Gaswassers in Condensationskammern mit Kohlensäure zusammentreten läßt und dadurch das käufliche Salz gewinnt.

Seidler (D. R.-P. Nr. 26633) destillirt rohes Gaswasser über Kalkstein oder Dolomit, wodurch die fixen Ammoniaksalze zersetzt werden, so daß das Destillat neben kohlensaurem Ammoniak nur noch ein wenig Schwefelammonium enthält. Man entfernt dies durch Behandlung der concentrirten wässerigen Lösung mit Kohlensäure und stellt das käufliche Salz aus dem niedergeschlagenen rohen kohlensauren Ammoniak durch Sublimation dar [1]).

F. C. Glaser (E. P. Nr. 5761, 1884) erhitzt Ammoniaksalze mit der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat mit Zusatz von ein wenig Bicarbonat.

[1]) Einzelheiten des Apparates in Dingl. Journ. 252, 476.

ie Reaction soll dadurch in vollkommenerer Weise stattfinden (wird zu theuer mmen!).

F. C. Teed[1]) macht auf Grund von im Kleinen angestellten Versuchen ien ähnlichen Vorschlag wie Seidler, nämlich eine Salmiaklösung langsam in nem mit kleinen Stücken von Kalkstein gefüllten Thurme herunter laufen zu ssen, während zu gleicher Zeit Dampf unten in den Thurm eingeblasen wird.

Wächtler (D. R.-P. Nr. 34393) bläst einen Strahl von Gaswasser ittelst einer Pumpe in eine rothglühende, mit kohlensaurem Kalk gefüllte Retorte.

Eine früher von Kunheim & Co. ausgeführte Methode bestand darin, almiak mit Bariumcarbonat zu sublimiren, um Chlorbarium als Nebenproduct i erhalten.

Das reine kohlensaure Ammoniak (vgl. dessen Eigenschaften S. 511) ist rein eiß und auf frischem Bruche glänzend und durchscheinend, bedeckt sich aber an r Luft bald durch Entweichen von Ammoniak mit einem feinen Staube von ppelt kohlensaurem Ammoniak. Es soll sich beim Erhitzen vollständig und ohne npyreumatischen Geruch verflüchtigen; theerige Stoffe verrathen sich auch durch äunliche Farbe der Lösung des Salzes in Wasser. Das für analytische Zwecke stimmte Salz soll nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure nicht mit Silber-trat auf Chlor, oder mit Barytsalz auf Schwefelsäure reagiren. Kalk wird rch einen fixen Rückstand und durch oxalsaures Ammoniak angezeigt; Blei (das u meisten bei dem für die Bäckerei dienenden Salze zu vermeiden ist) am besten rch Schwefelwasserstoff. Nicht selten finden sich unterschwefligsaure Salze, an-zeigt durch Auflösen in Essigsäure und Zusatz von Silbernitrat, wobei ein weißer, ich einigen Augenblicken schwarz werdender Niederschlag entsteht.

Verwendet wird dieses Salz im Großen namentlich in der Fabrikwäsche der Wolle, in der Färberei, zur Darstellung von Backpulvern, in der Medicin, als iechsalz &c.

Die Ein- und Ausfuhr von kohlensaurem Ammoniak, Sal-iakgeist und Salmiak nach und von Deutschland belief sich im Jahre 386 auf:

	Einfuhr	Ausfuhr
	785 t	1162 t
Davon aus oder von		
England	314 t	— t
Niederlande	156 "	53 "
Schweiz	113 "	81 "
Hamburg	62 "	247 "
Belgien	42 "	91 "
Oesterreich-Ungarn	35 "	122 "
Frankreich	28 "	43 "
Rußland	— "	367 "
Bremen	— "	31 "
Vereinigte Staaten	— "	26 "

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, p. 709.

Phosphorsaures Ammoniak.

Sowohl das saure Ammoniumphosphat, $(NH_4)H_2PO_4$, als auch das intermediäre Phosphat, $(NH_4)_2HPO_4$, sind neuerdings Handelsproducte geworden.

Nach Lagrange[1]) werden diese Salze aus Superphosphat gemacht, welches in der üblichen Weise durch Behandlung von Phosphoriten mit Schwefelsäure dargestellt worden ist. Man laugt dasselbe in methodischer Weise mit Wasser unter Beihülfe eines Dampfstroms aus und erhält so Laugen von 25° Bé. Der hauptsächlich aus Gyps bestehende Rückstand wird weggeworfen. Die Lösung enthält freie Phosphorsäure, Monocalciumphosphat, Calciumsulfat und etwas freie Schwefelsäure. Man entfernt erst die letztere durch ein wenig kohlensauren Baryt; der ausfallende schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und kann als Permanentweiß verwerthet werden. Das Filtrat, welches jetzt nur noch freie Phosphorsäure, saures Calciumphosphat und ganz wenig saures Bariumphosphat enthält, wird durch Ammoniak in geringem Ueberschuß neutralisirt. Dieses schlägt allen Kalk als basisches Phosphat nieder, welches man wäscht und gemischt mit Phosphorit wieder zur Darstellung von Superphosphat verwendet. Die filtrirte Lösung enthält das saure Ammoniumphosphat und zeigt 20° Bé. Sie muß diese Concentration haben, um die Fällung des intermediären Ammoniumphosphats auf folgendem Wege zu ermöglichen. Man mischt allmälig obige Lauge mit Salmiakgeist von 0,921 specif. Gew. in kleinen Gefäßen, im Verhältniß von $1\frac{1}{2}$ Aeqivalent NH_3 auf 1 Aequivalent $(NH_4)H_2PO_4$. Das $(NH_4)_2HPO_4$ scheidet sich sofort als krystallinische Masse aus; aber man muß geschlossene Gefäße anwenden, um das Entweichen von Ammoniak zu hindern, welches um so eher eintreten kann, als die Reaction mit Temperaturerhöhung verbunden ist. Nach der Abkühlung bildet der Inhalt der Gefäße einen dicken Teig, welcher der hydraulischen Pressung unterworfen wird. Die Mutterlauge kehrt in die Ammoniakfabrikation zurück; die Preßkuchen bestehen aus Diammonium-Phosphat und gehen in die Zuckerfabriken, welche das Reinigungsverfahren von Lagrange anwenden.

Rhodanammonium (Schwefelcyanammonium).

Dieses Salz wird neuerdings, sowohl für sich als auch als Ausgangsproduct für die Darstellung anderer Rhodansalze, in größeren Mengen, namentlich in der Färberei und im Zeugdruck verwendet[2]) und bildet daher den Gegenstand einer

[1]) Vincent, Ind. des prod. ammoniacaux, p. 104. [2]) Vgl. Storck und Strobel, Dingl. Journ. 235, 156; Glenck, ebendas. 241, 399.

größeren Industrie. Wir haben es hier nicht mit seiner synthetischen Darstellung [1]) zu thun, sondern nur mit seiner directen Darstellung aus Gaswasser. Es bleibt in dem nach Abblasen der flüchtigen Ammoniaksalze verbleibenden Rückstande und kann daraus durch Fällung mit Kupferoxydsalzen als Kupferrhodanür gewonnen werden. Spence [2]) fällt jene Rückstandslaugen mit einer Mischung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, wäscht den Niederschlag von Kupferrhodanür aus und zersetzt ihn mittelst Schwefelammonium in Schwefelkupfer und Rhodanammonium. Storck und Strobel [3]) fällen das mit HCl angesäuerte Gaswasser mit einer Mischung von Kupferchlorid und saurem schwefligsaurem Natron, waschen das Kupferrhodanür aus, kochen es mit einer Lösung von Aetzbaryt und bringen die entstehende Lösung von Rhodanbarium zur Krystallisation. (Ein Vortheil dieses Verfahrens vor demjenigen von Spence ist nicht ersichtlich. Phipson [4]) spricht als Geheimniß von einem anderen in London gebrauchten Verfahren zur Darstellung von Rhodanammonium, über welches mir nichts bekannt ist.)

Eine besonders große Menge von Rhodanammonium entsteht bei dem Verfahren von Claus (S. 472) und geht dann bei der Destillation des Gaswassers mit Natronlauge in Rhodannatrium über, wovon etwa 1 kg pro 1 Tonne Kohle entsteht. Man gewinnt dieses entweder durch directes Eindampfen, oder durch Niederschlagen als Kupferrhodanür [5]).

Wir haben früher gesehen (S. 479), daß große Mengen von Rhodanammonium in den durch Auslaugen von gebrauchter Gasreinigungsmasse gewonnenen Ammoniaksalzen vorkommen. Es sollte wohl möglich sein, in diesen das Rhodanammonium von dem Sulfat durch fractionirte Krystallisation zu trennen. Meist bildet das erstere 10 bis 30 Proc. des Ganzen (vgl. Gasch, Chemiker-Zeitung 1886, S. 214).

Nach einem Patent von Marasse (D. R.-P. Nr. 28137) wird die Reinigungsmasse, welche auch noch nach dem Auslaugen viel Rhodanür enthält, in einem geschlossenen Gefäß mit Ueberschuß von Kalk und Wasser auf über 100° erhitzt. Hierbei entstehen Eisenvitriol und Rhodancalcium, welches durch Auslaugen gewonnen wird und zum Ausgangspunkt für die Fabrikation anderer Rhodansalze dient.

Eine andere Art der Gewinnung des Rhodanammoniums, zugleich aus dem Gaswasser und der gebrauchten Reinigungsmasse, ist die in dem Patent von Wolfrum beschriebene, S. 597.

---

[1]) Vgl. über diese namentlich das Verfahren von Tscherniak u. Günzburg, D. R.-P. Nr. 3199; Dingl. Journ. 232, 80; dieselben haben 1881 ein neues Patent genommen; ihr Apparat ist in dem Bull. de Mulhouse 1882, p. 77 ff. genau beschrieben, die Fabrik aber seitdem eingegangen. [2]) Chem. News 18, 119. [3]) Dingl. Journ. 235, 156. [4]) Chem. News 18, 131. [5]) Hills Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 29.

Bestimmung des Ammoniaks in freiem oder gebundenem Zustande.

Wir haben oben (S. 497) die Werthbestimmung des Ammoniakwassers besprochen. Es erübrigt noch, diejenige des schwefelsauren Ammoniaks, resp. der anderen Ammoniaksalze, zu beschreiben, wobei auch die Bereitung der oben nur angeführten Maßflüssigkeiten erwähnt werden wird.

Die älteren Bestimmungsmethoden des Ammoniaks, namentlich diejenige als Platinsalmiak, werden wohl kaum mehr angewendet. Für reine Ammoniakflüssigkeit genügt das Aräometer; aber dieses läßt selbst hier schon im Stiche, wenn das Ammoniak nicht frei von Salzen ist; dadurch erscheint sein Gehalt niedriger als er ist. In jedem Falle kann man nur sicher gehen, wenn man das Ammoniak wirklich bestimmt, und zwar am einfachsten und sichersten auf alkalimetrischem Wege. Wie wir schon S. 497 gesehen haben, kann dies nicht nur bei freiem, sondern auch bei dem an schwache Säuren (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff) gebundenen Ammoniak direct geschehen. Das an starke Säuren gebundene Ammoniak muß erst durch Austreiben, z. B. mit Natronlauge, in freien Zustand versetzt werden. Letzteres ist also die für die Analyse des schwefelsauren Ammoniaks allein taugliche Methode, und es kann hierfür der auf S. 500, Fig. 146, abgebildete Apparat als sehr zweckmäßig empfohlen werden.

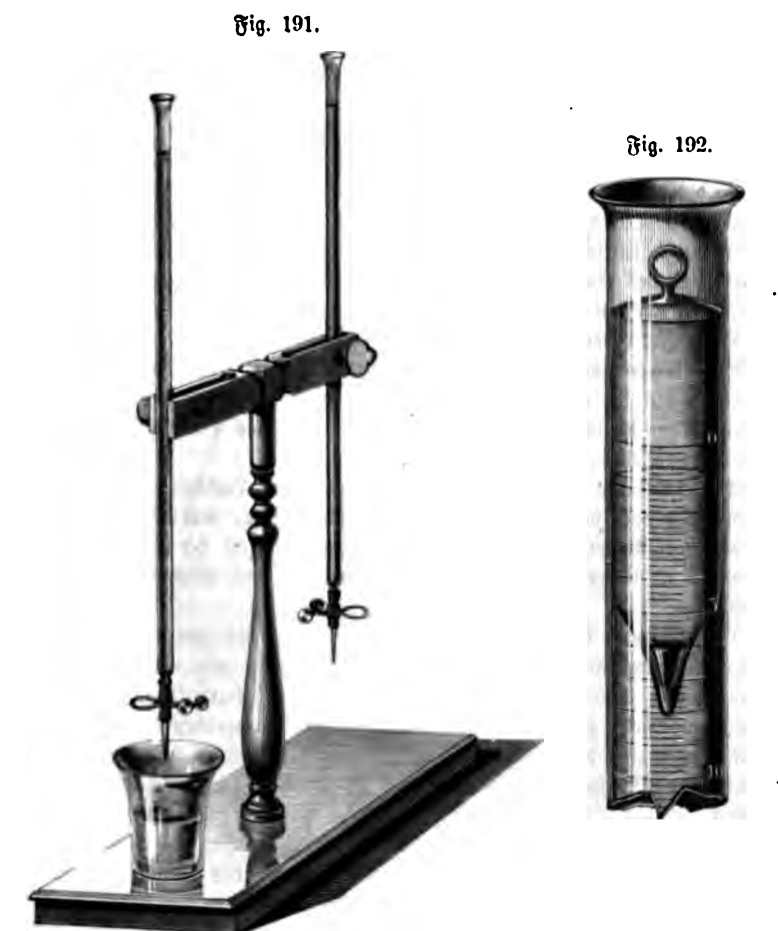
Von Herren Kunheim & Co. in Berlin wird mir folgendes Verfahren als das dort ausgeübte für durchaus zuverlässig erkannte angegeben. Die sorgfältig gezogene Probe wird ganz durchgerieben, vollständig durch ein Sieb von 7 bis 8 Maschen per Quadratcentimeter geschlagen und hiervon eine kleine Durchschnittsprobe genommen. Hiervon werden circa 15 g abgewogen, zu 500 ccm aufgelöst, 50 ccm unfiltrirt in einem 300 ccm fassenden Kölbchen mit circa 15 ccm Natronlauge von 30° Bé. drei Stunden destillirt, das entweichende Ammoniakgas in 50 ccm Halbnormalsäure aufgefangen und mit Halbnormalnatronlauge auf Violett zurücktitrirt.

Die Titrirung des freien Ammoniaks resp. das Auffangen des in eben erwähnter Weise ausgetriebenen geschieht mit Normalsäure. Als solche ist früher die Oxalsäure oft empfohlen worden, aber kaum mit Recht. Selbst wenn man dieselbe völlig rein erhalten kann, was nicht immer möglich ist, so giebt es doch keinen Weg, um sich davor zu schützen, daß sie nicht ein wenig Feuchtigkeit zu viel oder zu wenig enthält, und wenn man sicher gehen will, muß man doch zu einer Urprüfung auf anderem Wege greifen. Es empfiehlt sich daher bei weitem, schon von vornherein die weit billigere und haltbarere Schwefelsäure oder Salzsäure anzuwenden. Man kann bei letzteren absolut sicher gehen, indem man ihren Titer einmal maßanalytisch mit frisch geglühtem, reinem kohlensaurem Natron, und zweitens gewichtsanalytisch mit Chlorbarium resp. Silbernitrat bestimmt. Man stellt die Säuren entweder als Normalsäuren, so daß sie im Cubikcentimeter 0,049 g SO_4H_2 resp. 0,0365 g HCl enthalten und 0,017 g NH_3 anzeigen, oder als $^1/_2$, $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Normalsäure. Man bewahrt

diese Säuren in großen, vor starken Temperaturwechseln geschützten Flaschen auf, in denen sie sich unbegrenzt lange unverändert halten; doch unterlasse man nicht, wenn man daraus Säure in kleinere Fläschen oder Büretten umfüllt, die große Flasche umzuschwenken, um das etwa abgedunstete und im oberen, leeren Theile des Gefäßes condensirte Wasser wieder mit hineinzumischen. Als Büretten verwendet man wohl für diesen Zweck ausschließlich die Mohr'schen

Fig. 191.

Fig. 192.



Quetschhahnbüretten (Fig. 191), am besten mit Erdmann'schem Schwimmer (Fig. 192).

Für die alkalische Normalflüssigkeit, mit welcher der Ueberschuß der zur Condensation des Ammoniaks dienenden Säuren abgestumpft werden muß, brauchen Manche statt Kali- oder Natronlauge entweder Ammoniak oder Barytwasser. Zwar kann man nicht gut Normalammoniak anwenden, weil dieses schon nach kurzer Zeit durch Abdunsten von etwas NH_3 schwächer wird; aber

schon Halbnormalammoniak (= 0,0085 g NH_3 im Cubikcentimeter) ist in gut verschlossenen Flaschen sehr lange Zeit ohne Veränderung haltbar, und $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ Normalammoniak noch länger. Von Zeit zu Zeit muß man allerdings die Flüssigkeit mit Normalsäure controliren. Das Ammoniak hat als Normalflüssigkeit die Annehmlichkeit, nicht so leicht wie Kali- oder Natronlauge Kohlensäure anzuziehen, wodurch der Farbenübergang bei Lackmustinctur viel schärfer wird.

Sehr beliebt ist in agricultur-chemischen Laboratorien als Maßflüssigkeit das Barytwasser, das der Natur der Sache nach kohlensäurefrei sein muß und daher sehr scharfe Endreactionen giebt. Man kann es nicht gut viel mehr als $^1/_5$ normal anwenden, wenn man nicht riskiren will, daß in der kalten Jahreszeit etwas auskrystallisirt. Außerdem muß dafür gesorgt sein, daß nicht durch Anziehen von Kohlensäure Bariumcarbonat ausfällt, die Flüssigkeit trübt und den Titer fälscht. Dies wird durchaus vermieden durch eine Anordnung, bei welcher die (am besten ebenfalls mit Erdmann'schem Schwimmer versehene) Bürette durch bloßes Oeffnen eines seitlichen Quetschhahns mit Barytwasser gefüllt wird; die bei dem Ablassen des Bühretteninhaltes nachströmende Luft kommt aus der Vorrathsflasche, kann aber in diese selbst erst durch Natronkalkröhren gelangen, welche sie ihrer Kohlensäure berauben.

Bei Anwendung von Barytwasser und Lackmustinctur darf man nur so weit gehen, bis die vorher rothe Flüssigkeit eben violett geworden ist und beim Umschütteln so bleibt. Nach einigem Stehen geht das Violett wieder in eine röthere Nüance über, was man nicht beachten darf.

Als Indicator wendete man früher gewöhnlich Lackmustinctur an; doch empfiehlt sich noch mehr eine alkoholische Corallinlösung, bei welcher der Uebergang aus dem Purpurroth der alkalischen in das Hellgelb der sauren Flüssigkeit schärfer als die Uebergänge beim Lackmus und selbst den meisten Farbenblinden deutlich ist.

Dem Lackmus ist das Methylorange (S. 498) weit vorzuziehen. In diesem Falle ist Oxalsäure als Normalsäure ausgeschlossen; aber es ist um so angenehmer, daß man zum Zurücktitriren Kali- oder Natronlauge ohne weitere Vorsichtsmaßregeln gegen Anziehen von Kohlensäure anwenden kann, da letztere auf die Genauigkeit der Reaction keinen Einfluß hat, und ist dies mithin die bequemste aller Methoden. Phenolphtalein ist bei Ammoniak als Indicator unbrauchbar.

Wenig zu empfehlen ist die merkwürdiger Weise in Handels- und agricultur-chemischen Laboratorien häufig ausgeübte Bestimmung des Ammoniaks in Ammoniaksalzen durch Glühen mit Natronkalk nach der Will-Varrentrapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung. Wo sehr viele Bestimmungen der Art zu machen sind, empfiehlt sich eher das Knop'sche Azotometer, Fig. 193. Dieses Instrument benutzt die Thatsache, daß eine mit Brom versetzte Lösung von unterchlorigsaurem Natron, oder auch eine solche von unterbromigsaurem Natron, welche aber beide jedenfalls einen großen Ueberschuß von freiem Alkali enthalten müssen, die Ammoniaksalze fast augenblicklich unter Entbindung ihres gesammten Stickstoffgehaltes in Form von Stickstoffgas zersetzen. Man stellt eine solche Lösung dar, indem man 200 g Natronhydrat in 1 Liter Wasser löst

und in die möglichst (am besten mit Eis) abgekühlte Flüssigkeit unter Umrühren 25 g Brom einfließen läßt. Diese Lösung hält sich nicht sehr lange, sondern zersetzt sich unter Sauerstoffabgabe.

Fig. 193 zeigt das Azotometer in der von P. Wagner modificirten Form. *A* ist ein zur Aufnahme der Bromlauge dienendes, circa 200 ccm fassendes Glasgefäß, auf dessen Boden das circa 20 ccm fassende Cylinderchen *a* festgeschmolzen ist. Der Hals von *A* ist rauh geschliffen, damit der fest einzudrückende Kautschukstopfen sich nicht verschieben kann. *B* ist ein Glasgefäß, welches mit ungefähr 4 Liter Wasser von der Zimmertemperatur gefüllt wird, *C* ein hoher mit Wasser und etwas Salzsäure (zur Verhinderung der Pilzbildung) gefüllter Cylinder, durch dessen Holzdeckel die beiden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer gehen. *h* ist ein, durch den Hahn *g* mit den Büretten communicirendes Gefäß, welches, so wie die Büretten, mit gefärbtem Wasser gefüllt ist.

Fig. 193.



Zur Ausführung der Analyse löst man 10 g des schwefelsauren Ammoniaks in $1/2$ Liter Wasser und pipettirt von dieser Lösung 10 ccm = 0,2 g des Salzes

in das Cylinderchen *a*. Ferner gießt man 50 ccm der Bromlauge in den äußern Raum der Flasche *A*, drückt den Kautschukstopfen fest ein und setzt die Flasche in den Wasserbehälter *B*. Hierauf lockert man den (gefetteten) Glashahn *f* ein wenig, öffnet den Hahn *g* und füllt durch Zusammendrücken der Kautschukkugel *i* die Büretten *c* und *d*, worauf man durch Ablassen bei *g* den Flüssigkeitsspiegel auf Null einstellt. Nach etwa 10 Minuten drückt man den Hahn *f* fest ein, hält ihn aber offen und wartet, ob innerhalb 5 Minuten der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird *f* nochmals gelockert, wieder fest eingedrückt und wieder 5 Minuten gewartet. Wenn der Flüssigkeitsspiegel auf Null stehen geblieben ist, so hat das Gefäß *A* mit seinem Inhalt die Temperatur des Kühlwassers angenommen. Nun läßt man durch Oeffnen des Hahnes *g* etwa 30 bis 40 ccm Wasser abfließen, nimmt *A* aus dem Wasser, neigt es, so daß etwas von der Ammoniaklösung in die Bromnatronlauge fließt, mischt durch Schütteln und wiederholt dies, bis alle Flüssigkeit aus *a* in die Bromlauge gelangt ist und auch durch heftiges Schütteln keine weitere, den Wasserspiegel in *c* beeinflussende Gasentwickelung mehr stattfindet. Hierauf stellt man *A* wieder in das Wassergefäß *B* und wartet 15 bis 20 Minuten, um wieder auf die Temperatur des Kühlwassers zu kommen. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel in *c* und *d* gleich gestellt ist, liest man das Volum des nach *c* übergetretenen Stickstoffs, sowie die Temperatur des in *C* enthaltenen Wassers und den Barometerstand ab. Zu dem in *c* enthaltenen Gasvolum muß jedoch noch eine gewisse Größe addirt werden, welche den in der Bromnatriumlauge absorbirt bleibenden Stickstoff (vielleicht auch eine auf unvollständige Wirkung oder Nebenreactionen zurückführende Größe!) repräsentirt. Diese Größe ist für alle Ablesungen von 1 bis 100 ccm von E. Dietrich durch Versuche für den Fall ermittelt worden, daß man mit einer ganz bestimmten Zersetzungsflüssigkeit arbeitet, nämlich mit 50 ccm einer Bromnatronlauge von 1,1 specif. Gew., welche 200 mg N entsprechen, und 10 ccm wässeriger Ammoniaksalzlösung. Die von Dietrich aufgestellte Correctionstabelle, deren Zahlen also den entsprechenden Ablesungen stets hinzuaddirt werden müssen, befindet sich auf folgender Seite.

Das so gefundene wirkliche Stickstoffvolum muß nun auf 0° und 760 mm Druck reducirt werden. Diese Reduction, bei der man nicht vergessen darf, die Barometerhöhe um die Tension des Wasserdampfes zu verringern und sie auf 0° zu reduciren, geschieht nach der Formel

$$V_1 = \frac{V \times b}{0,76 \times (1 + 0,003665)\, t},$$

wobei *b* die, wie eben erwähnt, corrigirte Barometerhöhe, *t* die an dem im Wasser von *t* befindlichen Thermometer abgelesene Temperatur bedeutet. Erspart oder außerordentlich erleichtert wird die Rechnung durch Tabellen, wie die von mir berechneten und vielerorts abgedruckten (z. B. in meinem Handbuch der Sodaindustrie, II, 924 ff. und in meinem Taschenbuche für die Sodafabrikation, S. 28 ff.); oder die von Leo Liebermann in Winkler's Lehrbuch der technischen Gasanalyse, S. 113 ff. Auch können die Thermometer- und Barometerablesungen ganz erspart werden bei Anwendung des von mir (und gleichzeitig

von Cl. Winkler) construirten Apparates zur Reduction von Gasvolumen, den ich in der „Chem. Industrie“ 1885, S. 162 beschrieben habe. Daselbst (S. 165 ff.) habe ich auch gezeigt, daß man statt des Knop'schen Azotometers das von mir angegebene „Nitrometer“ mit Anhängung eines „Entwickelungsfläschchens“ anwenden kann. In letzterem lasse ich das innere, angeschmolzene Cylinderchen so weit machen, daß es 25 ccm faßt, bringe die Bromnatronlauge in dieses und die Ammoniaksalzlösung (welche nicht über 0,2 g schwefelsaures Ammoniak enthalten soll) in den äußeren Raum des Fläschchens; dies verbürgt noch besser als die von P. Wagner angewendete Art der Arbeit, daß nichts von der Ammoniaksalzlösung der Wirkung der Bromnatronlauge entgehen kann, ohne daß man gar zu heftig zu schütteln braucht. Die Abkühlung durch eine größere Wassermenge von Zimmertemperatur vor und nach dem Versuche läßt sich natürlich hier ebenso gut anwenden; die Manipulation mit dem Apparate ist aber einfacher und schneller als bei dem Azotometer.

Entwickelt ccm	Zu addiren ccm	Entwickelt ccm	Zu addiren ccm	Entwickelt ccm	Zu addiren ccm	Entwickelt ccm	Zu addiren ccm	Entwickelt ccm	Zu addiren ccm
1	0,06	21	0,56	41	1,06	61	1,56	81	2,06
2	0,08	22	0,58	42	1,08	62	1,58	82	2,09
3	0,11	23	0,61	43	1,11	63	1,61	83	2,11
4	0,13	24	0,63	44	1,13	64	1,63	84	2,13
5	0,16	25	0,66	45	1,16	65	1,66	85	2,16
6	0,18	26	0,68	46	1,18	66	1,68	86	2,18
7	0,21	27	0,71	47	1,21	67	1,71	87	2,21
8	0,23	28	0,73	48	1,23	68	1,73	88	2,23
9	0,26	29	0,76	49	1,26	69	1,76	89	2,26
10	0,28	30	0,78	50	1,28	70	1,78	90	2,28
11	0,31	31	0,81	51	1,31	71	1,81	91	2,31
12	0,33	32	0,83	52	1,33	72	1,83	92	2,33
13	0,36	33	0,86	53	1,36	73	1,86	93	2,36
14	0,38	34	0,89	54	1,38	74	1,88	94	2,38
15	0,41	35	0,91	55	1,41	75	1,91	95	2,41
16	0,43	36	0,93	56	1,43	76	1,93	96	2,43
17	0,46	37	0,96	57	1,46	77	1,96	97	2,46
18	0,48	38	0,98	58	1,48	78	1,98	98	2,48
19	0,51	39	1,01	59	1,51	79	2,01	99	2,51
20	0,53	40	1,03	60	1,53	80	2,03	100	2,53

Jeder Cubikcentimeter Stickstoff, reducirt auf 0° und 760 mm Druck, entspricht 0,0012566 g N oder 0,0015259 g NH_3. Dietrich hat eine Tabelle berechnet, welche das Gewicht eines Cubikcentimeter Stickstoff für Temperaturen

von 10° bis 25° und für Barometerstände von 720 bis 770 mm direct angiebt (vgl. P. Wagner's Düngerfabrikation, S. 162 und an vielen anderen Orten).

Die azotometrische Methode giebt bei sehr sorgfältiger Ausführung und ganz genauer Innehaltung aller Bedingungen zuverlässige Resultate, erfordert aber doch, wie man aus obiger Beschreibung sieht, immerhin ziemlich viel Zeit zur Ausgleichung der Temperaturunterschiede, und ist auch lästig wegen der nothwendigen Correction des Gasvolums, und vor allem wegen der geringen Haltbarkeit der Bromnatronlauge. Sie eignet sich daher weit mehr zur Bestimmung von kleineren Mengen von Ammoniaksalz in Düngemitteln u. dgl. im fortlaufenden Betriebe von landwirthschaftlichen Stationen, als zu der Analyse von künstlichem Ammoniumsulfat, für welche die oben (S. 615) gegebene Analyse durch Austreiben des Ammoniaks, und Auffangen desselben in titrirter Säure und Rücktitriren den Vorzug verdient.

Nachträge.

Zu S. 12. **Menge des in England erzeugten und verbrauchten Steinkohlentheers.** Lewis T. Wright (Journ. Soc. Chem. Ind. 1886, p. 559) schätzt die im Jahre 1885 in England erzeugte Menge Theer auf 105 625 000 Gallonen oder 558 780 Tonnen. Hiervon sei etwas über $7^1/_2$ Proc. im rohen Zustande zum Theeren, Asphaltiren etc. und nicht viel über 1 Proc. zur Retortenfeuerung verwendet worden, so daß etwa 97 175 000 Gallonen zur Destillation gekommen seien (vermuthlich ist die verbrannte Menge später viel größer geworden).

Die Menge des Benzols schätzt Davis[1]) für 1886 auf je zwei Millionen Gallonen aus Gastheer, und für 1885 auf 440 000, für 1886 auf nur 155 000 Gallonen aus besonderen Verkokungsanstalten (carbonising works), die aber im Stande wären, 600 000 Gallonen Benzol zu liefern, wenn der Preis desselben es gestattete. Das Benzol aus eigentlichen Kokereien (für Schmelzkoks) scheint hier nicht inbegriffen zu sein.

Zu S. 17 u. 20. **Einfluß der Temperatur und der Verschiedenheit der Kohlensorten auf die erzeugte Theermenge.** Nach L. T. Wright (s. o.) soll bei Steigerung der Temperatur die Menge des Theers ein wenig abnehmen, aber sein specifisches Gewicht zunehmen. Oberhalb einer gewissen für jede Kohlensorte verschiedenen Temperatur verhindern die durch Verstopfung von Röhren etc. durch verdickten Theer entstehenden Unannehmlichkeiten die Durchführung des Gasfabrikationsprocesses. In den gewöhnlichen Gasfabriken ist die Temperatur schon jetzt eine so hohe, als dies bei der jetzigen Form des Gaserzeugungsapparates gut angeht, so daß an eine Verminderung der Theermenge durch Erhöhung der Hitze hier kaum gedacht werden kann.

Folgende Tabelle zeigt die Schwankungen in dem Volum und Gewicht von Theer (und Gas) bei der Destillation von Kohle bei sehr verschiedenen Temperaturen. Die Versuche wurden in Thonretorten und mit allen gewöhnlichen Fabrikationsapparaten ausgeführt. Der Ausdruck „Normaltemperatur“ bedeutet die beste in der Praxis auf die Länge in einer Gasfabrik neueren Datums durchführbare Temperatur. Unter „sehr hoher Temperatur“ ist eine solche verstanden,

---

1) Chemical Trade Journal 1887, p. 129.

welche sich nur bei ganz besonders sorgfältiger Arbeit und auf kurze Zeit durchführen läßt.

Kohlensorte	Destillations-Temperatur	Kubikfuß Gas pro Tonne	Gallonen Theer pro Tonne	Specif. Gew. des Theers	Theer pr. Tonne Pf. engl. (à 0,453 kg)	Theer, Proc. der Kohle
Derbyshire Blackshale Nr. 1 . .	Sehr hoch	11 128	10,63	1,210	128,62	5,74
" " " 1 . .	Normal	10 400	—	1,185	—	–
" " " 1 . .	Sehr niedrig	7 856	11,50	1,145	131,67	5,88
" " " 2 . .	Sehr hoch	11 190	12,01	1,207	144,96	6,47
" " " 2 . .	Normal	10 400	—	1,185	—	–
" " " 2 . .	Sehr niedrig	7 562	14,38	1,136	163,35	7,29
Notts Top Hard Cannel	Normal	9 852	21,32	1,147	244,54	10,92
" " " "	Sehr niedrig	7 125	23,81	1,116	265,72	11,86

Das auf S. 17 des Textes Gesagte wird bestätigt von G. **Krämer**[1]), welcher hervorhebt, daß der Theer aus den kleineren, noch mit Unterfeuer arbeitenden Gasanstalten im Allgemeinen für Destillationszwecke geeigneter ist, als der der großen, mit Generatorfeuerungen ausgestatteten Anstalten, deren Retorten heißer gehen; ein gleicher Vorzug, jedoch mit Einschränkungen, gebühre auch den Koksthеeren.

Zu S. 19. Nach Krämer wäre die im Text ausgesprochene Meinung von Ronalds (welche sich auf dessen lange Erfahrung mit schottischen Theeren stützt) unrichtig, insofern Ronalds behauptet, daß Naphtalin und Paraffin zusammen auftreten. Festes Paraffin komme im Theer nur vor, wenn den Steinkohlen Plattenkohle, Cannelkohle u. dgl. zugesetzt worden sei. Daß oft gleichzeitig viel Naphtalin mit Paraffin vorkommt, erkläre sich daraus, daß die viel Naphtalin gebenden Steinkohlen in der Regel eines Zusatzes von Paraffinkohlen bedürfen.

Zu S. 25. Gewinnung der im Leuchtgas suspendirt enthaltenen Theerbestandtheile. Ein dem Apparat von Pelouze und Audouin im Princip ganz ähnlicher ist derjenige von F. Lux (D. R.-P. Nr. 40 897). Er besteht aus einem geschlossenen, mit stehend angeordneten Wellblechen derartig ausgesetzten Kasten, daß die einander zunächst stehenden Wellbleche je eine aus einer Reihe von Abtheilungen bestehende Kammer bilden, welche zwischen je zwei auf einander folgenden Stellen des engsten Querschnittes mit die Kammerwandungen nicht berührenden Anprallflächen ausgesetzt werden kann.

Zu S. 29. Benzolkohlenwasserstoffe aus dem Theer von comprimirtem Oelgas. Nach Krämer kann man diese von den Olefinen leicht

[1]) Ueber den Steinkohlentheer: Journ. f. Gasbeleucht. 1887.

durch freies Chlor trennen, welches die Olefine bindet, so daß man das Benzol abblasen kann. Dieses Verfahren ist früher in der Praxis zur Anwendung gekommen, ist aber jetzt durch ein anderes ersetzt worden, welches noch nicht bekannt gegeben werden kann.

Zu S. 29. Gewinnung des in Gasen mitgeführten Benzols, Toluols, Naphtalins rc. durch Absorptionsmittel. Als solches schlagen Friedländer und Quaglio (E. P. Nr. 4888, 1887) sehr dünnen Theer vor, den man in einem Scrubber mit dem Gase zusammenbringt, bis er mit jenen Kohlenwasserstoffen gesättigt ist. Man destillirt dann die absorbirten Oele ab, benutzt den rückständigen Theer zu Anstrichen oder zur Dachpappenfabrikation und verwendet immer wieder frischen Theer zum Waschen des Gases.

Zu S. 39. Neue Patente für Koksöfen mit Gewinnung der Nebenproducte:

Röchling (D. R.-P. Nr. 38312),
J. Collin (D. R.-P. Nr. 36518).

Zu S. 43. Theer aus den modificirten Bienenkorböfen der Hibernia-Shamrock-Zeche ist im Bochumer Gewerkschaftslaboratorium analysirt worden (gütige Mittheilung von Herrn Dr. Otto) und hat folgendes Resultat gegeben:

Specif. Gew. bei 19°: 1,106. Kohlenstoff 2,63 Proc. (auffallend wenig, wie auch im Berichte bemerkt).

1 kg ergab bei der Destillation bis zu 160°: 20 ccm Wasser und 47 ccm Leichtöl; bis zu 240°: 188 ccm Mittelöl.

Das Leichtöl enthielt 5 Proc. saure Oele und ergab:

bis zu	95—100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°	190°
Proc.	2	4	12	24	38	51	64	74	80	87

Das Mittelöl enthielt 24 Proc. saure Oele und sehr wenig Naphtalin; es ergab:

bis zu	182—190°	200°	210°	220°	230°	240°
Proc.	5	18	42	62	76	85

Auf Benzol wurde nur qualitativ durch Behandlung des Leichtöls mit Salpetersäure geprüft, wobei der Bittermandelölgeruch sofort hervortrat (einen Schluß hieraus auf die sehr wichtige Frage, wie viel nitrirbare Kohlenwasserstoffe im Leichtöl vorhanden sind, wird man hieraus noch nicht ziehen dürfen).

Zu S. 45. Hoffmann-Otto'sche Koksöfen. Von Herrn Dr. Th. v. Bauer in München ist mir durch bestimmte Daten nachgewiesen worden, daß die im Text auf Grund der Patentschrift Herrn G. Hoffmann zugeschriebene Erfindung, nämlich die Verbindung von Siemens-Regeneratoren mit Coppée-Oefen, nicht diesem, sondern seinem Chef, Herrn Dr. v. Bauer, zukommt, welcher aus Privatgründen von der Erwähnung seines Namens in der Patentschrift abgesehen hatte. Die weitere Entwickelung dieses Systems durch Dr. C. Otto ist im Text ausführlich beschrieben.

Von Th. v. Bauer selbst ist nun das System in ganz anderer Weise, mit Verlassung des Coppée-Ofens, ausgebildet worden, namentlich weil die im Text beschriebenen Constructionen der großen Anlagekosten wegen sich nur für gut backende, viel Theer und Ammoniak gebende Kohlen eignen. Dies führte Bauer zu der Construction von billigeren Oefen, nach dem verticalen Princip, aber mit bogenförmiger, die Entleerung erleichternder Sohle (D. R.-P. Nr. 28 530 und Zusätze). Von diesen Oefen sind seit 1884 mehrere hundert Stück erbaut worden, z. B. in Creuzot, wo 50 Proc. Anthracit mit 50 Proc. Backkohle von St. Etienne verarbeitet werden, während man früher nur 20 Proc. Anthracit zusetzen konnte. Weiterhin hat Bauer dann dieses Princip in kreisförmig gestellten Ofenbatterien ausgebildet, in drei Typen, nämlich liegenden Oefen für Fettkohlen, halb liegenden für halbfette Kohlen und stehenden Oefen für wenig backende Kohlen [1]).

Die Idee war dabei die, nicht bloß Kohlen verschiedener Qualität zu verarbeiten, sondern auch die Gewinnung von Theer und Ammoniak jeder Zeit nach Belieben ein- und ausschalten zu können, wodurch man zugleich die theure Anlage von doppelten Einrichtungen, die sonst zur Vermeidung von Betriebsstörungen stattfindet, vermeiden kann. Man kann daher bei wenig backenden Kohlen die Nebenproducte, wenn man will, nur in der ersten Periode der Arbeit aufsammeln, wo sie viel reichlicher als im späteren Stadium auftreten.

Fig. 194 u. 195 versinnlichen diejenige der v. Bauer'schen Constructionen, welche für magere Kohlen oder für Gemische von viel Anthracit mit Fettkohlen bestimmt sind. In der Mitte ist ein großer Luft- und Gassammelraum *aa* angeordnet, welcher von den Bogensohlkammern *b* umgeben ist. In *aa* werden zuerst alle direct aus den Verkokungskammern *kk* kommenden, und alle von der Condensation zurückkehrenden Gase mit der vorgewärmten Verbrennungsluft, welche durch *cc* eintritt, zusammengeführt. Die Gase treten aus den Kammern *k* durch die Register *d*, und aus dem von der Condensation zurückkehrenden Gasrohre *g* durch die Canäle *e* in den Sammelraum *aa* ein, der auf diesem Wege fortwährend gefüllt erhalten wird und durch die hier vorgehende Verbrennung mittelst der aus dem Regenerator einströmenden heißen Luft eine einheitliche Quelle von gleichmäßig erhitzten Heizgasen bildet, aus welcher die sämmtlichen Sohl- und Seitenzüge der Verkokungskammern vermittelst der Regulirungsschieber bei *f* gespeist werden. Man kann hierbei nach Belieben (durch Oeffnung oder Schluß der Schieber *d*) mit directen Kammergasen, also ohne Theergewinnung, oder nur mit Retourgasen von der Condensation, oder aber mit Mischungen von beiden arbeiten. Durch den großen gemeinsamen Gassammelraum ist es auch vermieden, daß die bei der frischen Chargirung entstehenden, stets kühleren Gase keinen Schaden anrichten, und namentlich nicht zur Rußbildung führen. Bei geschlossenem Register *d* ist eine Kammer ganz abgesperrt, falls das Gas nicht abgesaugt wird (was am Ende des Processes stets zutrifft); es tritt also bei geöffneter Thür keine kalte Luft in die Züge; bei geschlossener Thür kann man jede Kammer

[1]) Vgl. Glaser's Annalen f. Gewerbe- u. Bauwesen vom 1. September 1887, Bd. 21, Nr. 245.

Fig. 194.

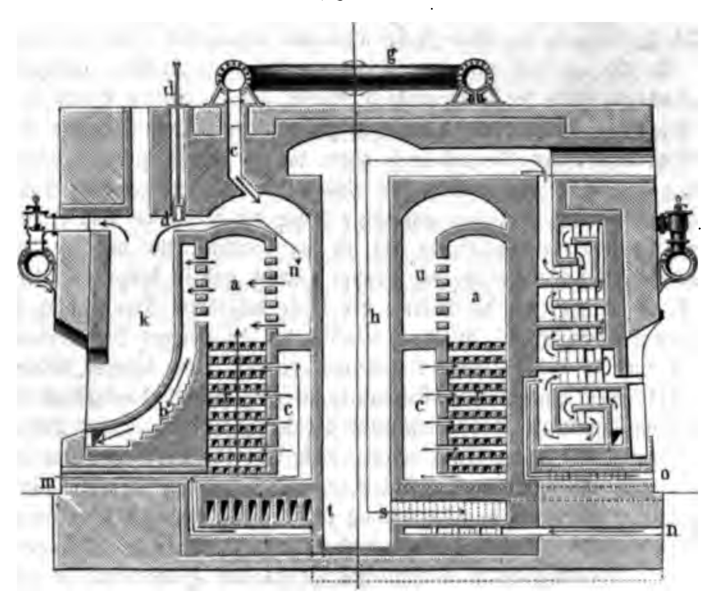
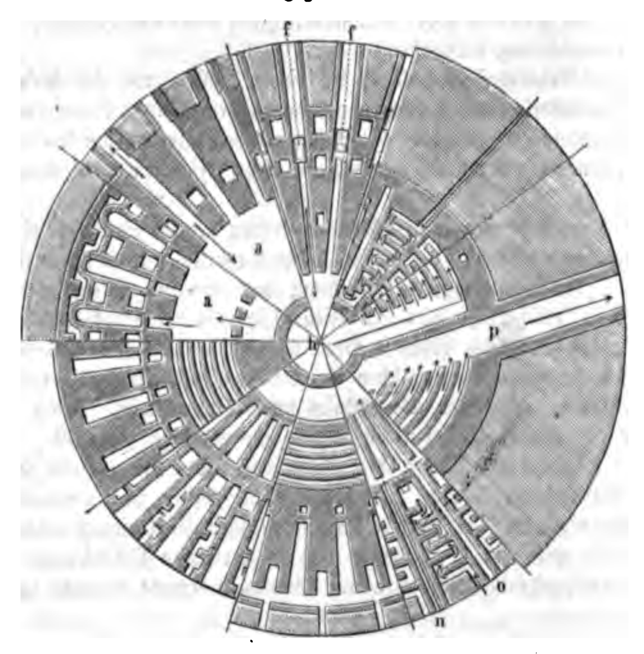


Fig. 195.



schnell anheizen, und kann auch jede derselben für Reparaturen ohne Störung der übrigen isoliren.

Die Circulation der Gase ist bei allen drei Typen des Ofens dieselbe. Die in *aa* mit erhitzter Luft zusammengetretenen Feuergase streichen zunächst durch die Oeffnungen *ii* in die Sohlcanäle *b*, theilen sich am tiefsten Punkte derselben, nächst der Thür, und circuliren dann zwischen je zwei Kammern und dem alle Kammern umfassenden Mantel nach oben, bis zu den Regulirungsschiebern *f*. Von da gehen sie bei den beiden ersten Typen (für fette und halbfette Kohlen) in eine gemeinsame, im Centrum aufgesetzte Esse; bei dem hier abgebildeten, für magere Kohlen dienenden Typus III ist der eventuell für mehrere Gruppen dienende Hauptkamin seitwärts der Gruppe gedacht, und ist deshalb der Kaminschacht *h* angebracht, um die Wärme der Gase bei ihrem Abzuge noch für die Lufterhitzung auszunutzen. Während nämlich bei den weniger Hitze verlangenden Typen I und II die Luftwege kürzer und directer sind, besitzen dieselben bei Typus III einen gemeinsamen Sammelraum *rr*, welcher durchgittert ist, um etwaige Ungleichheiten in der Temperatur der durch *c* einströmenden Luft, sowie Ungleichförmigkeiten in der Ausströmung nach dem für Luft und Gas gemeinschaftlichen Sammelraum *aa* auszugleichen. Die aus dem Kaminschacht *h* abziehenden Gase circuliren nun kreisförmig zwischen den bei *m* und *n* eintretenden Luftführungen in der Richtung von *s* nach *t*, um endlich in den Abzugscanal *p* und von da eventuell durch Dampfkesselzüge in den Hauptcanal zu gelangen. Auch unterwegs ist noch weiterer Luftzutritt bei *o* möglich. (Bei diesem System dienen also die Kammern *rr* nicht als Regeneratoren, vielmehr ist hier eine Regeneration durch getrennte neben einander liegende Gas- und Luftzüge, mit immer gleicher Stromrichtung, vorhanden.)

Für die Retourgase sind selbst bei einem System von 30 Kammern nur 4 bis 6 Eintrittsöffnungen *e* vorhanden, da in dem Sammelraume *u* und dem Verbrennungsraume *a* genügende Mischung mit den directen, durch *d* eintretenden Ofengasen, sowie mit der durch *c* und die Gitter *r* eintretenden Verbrennungsluft stattfindet.

Die Kammern fassen je $2^1/_2$ Tonnen Kohlen pro 24 Stunden; eine Gruppe von 30 Kammern also = 75 Tonnen. Das Ausbringen ist fast dem theoretischen gleich. Bei der sehr mageren Mischung von Crenzot (etwa gleiche Theile Anthracit und Halbfettkohle von St. Etienne) beträgt der Stückkoksfall 92 Proc., der Kleinkoks 4 Proc., die Lösche 4 Proc. vom gesammten Koksausbringen.

Nach dieser neuen Bauer'schen Construction sind eine größere Anzahl von Oefen im Bau in Schottland, Süd-Wales und Nordfrankreich. Ueber die frühere (hier nicht gezeichnete) Construction liegen sehr günstige Zeugnisse, z. B. aus Rokycan in Böhmen und Linden a. d. Ruhr, vor. Der Bergdirector Schmalz[1]) sagt von den auf der Maria-Schachtanlage bei Pilsen functionirenden Bauer-Oefen Folgendes aus. Es werden darin diejenigen Kohlensorten verkokt, welche für sich allein weder in horizontalen noch in verticalen Koksöfen anderer Constructionen entsprechenden Koks liefern. Dies wird erreicht dadurch, daß die stark

[1]) Oesterr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenw., 23. Mai 1885.

erwärmte Verbrennungsluft mittelst zweier Hauptströmungen in regulirbaren Distanzen den Gasen zugeführt und nach der Verbrennung die Feuergase aus der Mitte des Ofens nach den Kammern einzeln abgeleitet werden, so daß die Vortheile der liegenden und stehenden Koksöfen verbunden werden. Durch die bogenförmige Gestalt der Ofensohle wird dem Arbeiter das Ausziehen erleichtert, der Stückkoksfall gefördert und der Ofenbau geschont, indem bei dem Rutschen desselben keine Erschütterungen des Ofens, wie bei der Arbeit mit Stoßmaschinen, eintritt. Dadurch, daß die Beschickung bei unten geschlossener Kammer und das Ausziehen bei oben geschlossener Kammer geschieht, wird die Abkühlung möglichst vermieden. Auch sind die mechanischen Einrichtungen für Transport des gezogenen Koks und für dessen Ablöschen sehr gut.

Zu S. 43 und 53. Zusammensetzung des Koksofentheers. Eine Arbeit über diesen Gegenstand von mir in Gemeinschaft mit J. Schmid (Chem. Ind. 1887, 337) sei hier in ihrem praktischen Theile ausführlich wiedergegeben, da die Art der Untersuchung für ähnliche Fälle von Interesse sein kann.

Die zu dieser Untersuchung angewendeten Retorten waren von Glas und tubulirt; sie hatten etwa 5 Liter Fassungsraum und wurden in einem Sand-Luftbade erhitzt. In dem Tubulus der Retorte befand sich ein doppelt durchbohrter Korkpfropfen zur Aufnahme des Thermometers und einer unten zur Capillare ausgezogenen Glasröhre. Letztere dient dazu, um das so störende Stoßen zu verhindern. Die Retorte war anfangs vermittelst eines Vorstoßes mit einem gewöhnlichen Liebig'schen Kühler verbunden, so lange, bis die überdestillirenden Oele vollkommen flüssig blieben. Als dieselben anfingen, in dem Kühler zu erstarren, d. h. bei 170 bis 180°, wurde der Kühler weggenommen, und da bei dieser Temperatur auch das letzte Wasser entwichen war, und mithin kein Stoßen mehr zu befürchten stand, so wurde auch das weitere Durchlassen von Luft unterlassen. Das letzte Wasser entwich bei 140 bis 170° mit explosionsartiger Heftigkeit.

Die Destillation von 2½ bis 3 Liter Theer dauerte etwa 8 Stunden. Es ist durchaus anzurathen, dieselbe in einem Zuge zu Ende zu führen, nicht allein, weil das Anheizen einer Retorte mit beim Erkalten bereits zähflüssig oder gar fest gewordenem Inhalte immer etwas sehr Bedenkliches ist, sondern auch, weil während des Abkühlens und Anwärmens eine erhebliche Menge von Substanzen weit unter ihrem Siedepunkte übergehen.

Die Arbeit muß, wenn der Theer nicht schon von vornherein völlig entwässert war, hiermit beginnen, und ist darauf sehr großes Gewicht zu legen. Bei dem Germaniatheer, der schon fast ganz entwässert anlangte, war dies leicht, aber bei dem Hiberniatheer äußerst mühsam. Wochenlanges ruhiges Stehen, auch bei etwas höherer Temperatur, reicht durchaus nicht dazu hin; andererseits kann man nicht leicht bei 100° arbeiten, weil der Theer schon lange vorher werthvolle Bestandtheile verliert, namentlich wegen der langen Dauer der Operation. Die Entwässerung wurde daher in der Retorte selbst vollzogen, deren Hals nach oben gerichtet und dann noch mit einem abwärts gerichteten Kühler verbunden war, um das entweichende Benzol aufzufangen. Auf diesem Wege wurde 14 Tage

lang etwa auf 60 bis 70° erwärmt und jeden Morgen vor Wiederbeginn der Operation das inzwischen oben abgeschiedene Wasser mit der Pipette entfernt. Bei dem Hiberniatheer blieb trotzdem, wie sich unten zeigen wird, noch ziemlich viel Wasser zurück, welches erst bei der Destillation überging, in welcher jedenfalls zum Theil ein Phenol, Pyridin u. dgl. chemisch gebunden war. Vor der Destillation wurde das specifische Gewicht des möglichst entwässerten Theers durch Abwägen in einem corrigirten 200 ccm-Kölbchen bestimmt und das in der (vorher tarirten) Retorte Zurückbleibende den Berechnungen zu Grunde gelegt.

Die Fractionen wurden wie folgt gemacht:

1. Leichtöl bis 170°,
2. Mittelöl bis 230°,
3. Schweröl bis 270°,
4. Anthracenöl bis zum Schluß der Destillation, welche so lange fortgesetzt wurde, als überhaupt noch etwas hinüberzutreiben war, woraus es sich erklärt, daß äußerst hartes Pech im Rückstande blieb.

Diese Fractionen wurden wie folgt behandelt:

Das Leichtöl wurde zuerst mit Natronlauge von 1,1 specif. Gew. geschüttelt und seine Volumabnahme als Phenole in Rechnung gestellt. Dann wurde mit Wasser, darauf mit concentrirter Schwefelsäure und wieder mit Wasser gewaschen und dadurch der gesammte Reinigungsverlust festgestellt. Nun wurde mit eingesenktem Thermometer destillirt und bei 100 und 140° fractionirt. Das Destillat bis 140° wurde als rohes Anilinbenzol angesehen und seine Reinheit durch Nitriren mit dem gewöhnlichen Säuregemisch untersucht. Der bei 140° noch zurückbleibende Theil wurde als „schwere Naphta" verrechnet; derselbe wird natürlich bei der Rectification noch ziemlich viel Rückstand geben, welcher zum Kreosotöl gehen muß; dafür wird aber aus dem Mittelöl etwas schwere Naphta zurückkommen, und konnte man im Kleinen diese Sache nicht weiter verfolgen. Aus demselben Grunde mußte es auch unterbleiben, das „Anilinbenzol" weiter in Benzol, Toluol und Xylole zu zerlegen.

Aus dem Mittelöl und dem Schweröl krystallisirte Naphtalin heraus, welches durch Leinwand abfiltrirt, stark ausgepreßt und als „Rohnaphtalin" gewogen wurde. Der Rest des Oeles (mit Anrechnung des mechanischen Preßverlustes) wurde mit Natronlauge behandelt und die Volumenverminderung wieder als „Phenole" verrechnet.

Das Anthracenöl wurde nach dem Erkalten durch Leinwand filtrirt, das Rohanthracen kalt ausgepreßt, dann auf porösen Thonplatten im Luftbade auf 33 bis 40° erwärmt und nochmals gepreßt und gewogen. Hierauf wurde dasselbe nach der modificirten Luck'schen Methode (mit Schwefelsäurereinigung) analysirt und so das Reinanthracen ermittelt. Da aber im Handel das Anthracen meist 30- bis 40procentig vorkommt, so wurde zur Berechnung des flüssigen Anthracenöls aus dem rohen Anthracenöl das dreifache Gewicht des Reinanthracens abgezogen. Im Großen würde wohl nicht so weit wie bei uns destillirt und jedenfalls ein erheblicher Theil des Oels zum Weichmachen des

Pechs verwendet werden; es würde also weit weniger flüssiges Anthracenöl und weit mehr Pech als bei unseren Versuchen fallen.

Das Pech wurde auf seinen Erweichungspunkt untersucht, indem ein erbsengroßes Stückchen desselben an einem Drahte im Luftbade neben einem Thermometer erwärmt wurde (das Wasserbad reichte nicht zu), so lange, bis es beim Pressen mit den Fingern deutlich plastisch wurde. Ferner wurde darin noch der „Kohlenstoff“ bestimmt, was eine der langwierigsten Operationen der ganzen Reihe war. Es wurde abwechselnd mit Benzol und Schwefelkohlenstoff im Extractionsapparate ausgekocht, was viele Tage lang dauerte, bis endlich das Lösungsmittel sich nur noch schwach färbte und auf dem Uhrglase keinen Verdunstungsrückstand mehr hinterließ. Dabei stellte es sich heraus, daß man mit größter Vorsicht verfahren muß, wenn nicht feine Kohlentheilchen durch das Feuer gehen sollen, und stellte sich deshalb auch die Anwendung des sonst so bequemen Soxhlet'schen Extractionsapparates als unthunlich heraus. Es ist daher vorzuziehen, einfach mit einer größeren Menge des Extractionsmittels (wozu Krämer bei Theer die 40fache Menge Xylol anwendet, vgl. S. 637) längere Zeit am Rückflußkühler zu digeriren und dann auf dem Filter auszuwaschen.

Die einzelnen Resultate waren folgende:

A. Germania-Theer Hoffmann-Otto-Ofen = (modif. Coppée-Ofen)		B. Hibernia-Theer (modificirter Bienenkorbofen)
Specif. Gew. bei 15°	1,1198	1,1368
	(in 1000 g)	(in 1000 g)
Leichtöl bis 170°	65,5 g = 74,3 ccm	48,8 g = 52,4 ccm
Mittelöl „ 230°	105,4 „ = 101,6 „	141,4 „ = 139,7 „
Schweröl „ 270°	76,2 „ = 72,3 „	99,9 „ = 97,7 „
Anthracenöl	443,5 „	226,5 „
Pech	305,5 „	434,1 „
Wasser	Spur	38,4 „
Verlust	3,9 „	10,9 „
	1000 g	1000 g
Leichtöl.		
Reinigungsverlust	18,42 Vol.-Proc.	33,05 Vol.-Proc.
Davon Phenole	(3,80)	(5,32)
Product von 78—100°	8,11 „ „	24,39 „ „ (78—140°)
„ „ 100—140°	17,56 „ „	
Specif. Gew. des Destillates bis 140° bei 15°	0,869 „ „	0,862 „ „
Destillationsrückstand	55,91 „ „	42,56 „ „

A. Germania-Theer Hoffmann-Otto-Ofen = (modif. Coppée-Ofen)		B. Hibernia-Theer (modificirter Bienenkorbofen)
Mittelöl.		
Phenole (roh)	26,0 Vol.-Proc.	37,66 Vol.-Proc.
Naphtalin (roh)	43,0 Gew.-Proc.	7,76 Gew.-Proc.
Schweröl.		
Phenole	11,0 Vol.-Proc.	18,33 Vol.-Proc.
Rohnaphtalin	43,6 Gew.-Proc.	4,40 Gew.-Proc.
Anthracenöl.		
Rohanthracen = 4,13 Proc. des Theers		0,93 Proc. des Theers
Enthält Reinanthracen 12,90 Proc.		25,67 Proc.
Pech.		
Erweichungspunkt 165°		160°
Gehalt an Kohlenstoff 51,56 Proc.		42,44 Proc.

Das Destillat von chemisch gewaschenem Leichtöl (bis 140°) hatte bei dem Germaniatheer das specif. Gew. 0,869 bei 15°; es ließ sich ohne Rückstand nitriren und ergab dabei 133 Gew.-Proc. an Nitrokörpern vom specif. Gew. 1,191, welche bei der Destillation bis 190° nur 1,1 Proc. abgaben; eine weitere Nitrirung dieser kleinen Menge schien zwecklos. Man kann es daher ganz als „Anilinbenzol“ bezeichnen, wenn man hierunter auch das Xylol mit einbegreift. Der über 140° siedende Antheil enthielt schon ziemlich viel Naphtalin, gegenüber dem aber die bei der Aufarbeitung aus dem Mittelöl zurückkommende Naphta ins Gewicht fällt; man kann ihn also am besten als „schwere Naphta“ bezeichnen, wird aber nicht erwarten dürfen, diese vollständig als käufliche „solvent naphta“ zu erhalten.

Bei der Rectification des chemisch gewaschenen Leichtöls aus dem Hiberniatheer stieg das Thermometer rasch über 100°, dann allmälig bis 140°. Ein nicht unbedeutender Theil destillirte erst über 170°. Bei der Nitrirungsprobe erhielt man aus dem Destillat bis 140°: 129,6 Gew.-Proc. Nitroproducte von 1,188 specif. Gew. Beim Destilliren derselben entwichen über 110 bis 190° 2,47 Proc. Oel mit ein wenig Wasser; bei nochmaliger Nitrirung dieses Antheils hinterblieb noch fast alles als nicht nitrirbares Oel. Dieses „Anilinbenzol“ ist also keineswegs so rein wie dasjenige aus dem Germaniatheer und enthält auch augenscheinlich sehr wenig Benzol neben viel Toluol und Xylol. Es wird demgemäß natürlich einen erheblich geringeren Werth als dasjenige aus dem Germaniatheer besitzen. Leider erhält man aus den destillirten 2,7 kg Theer zu wenig von diesen Producten, um sie noch genauer untersuchen zu können.

Aus obigen Resultaten werden wir nun folgende Zusammenstellung der aus den untersuchten Theeren zu gewinnenden Producte machen können.

	A. Germania-Theer		B. Hibernia-Theer	
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Anilinbenzol	—	1,68	—	1,12
Schwere Naphta	—	3,64	—	2,06
Rohnaphtalin aus Mittelöl	4,54	—	1,09	—
Rohnaphtalin aus Schweröl	3,15	—	0,44	—
Insgesammt	—	7,69	—	1,53
Rohphenole aus Leichtöl	0,25	—	0,28	—
" " Mittelöl	1,56	—	4,90	—
" " Schweröl	0,42	—	1,75	—
Insgesammt	—	2,23	—	6,93
Anthracen, berechnet als 33 Proc. Waare	—	1,59	—	0,72
Kreosotöl = Mittelöl + Schweröl, minus Phenole und Naphtalin	—	8,24	—	15,67
Anthracenöl, filtrirt von Anthracen	—	42,76	—	21,93
Pech (sehr hartes)	—	30,55	—	43,41
Wasser	—	—	—	3,84
	—	98,38	—	97,21

Wenn wir nun auch nicht außer Acht lassen dürfen, daß eine genaue Uebereinstimmung der im Kleinen erhaltenen Resultate der Theerdestillation mit denjenigen des Großbetriebes nicht zu erwarten ist, worauf oben im Einzelnen aufmerksam gemacht worden ist, so gestattet doch unsere Untersuchung jedenfalls folgende Schlüsse zu ziehen.

Der Theer, dessen Typus der von uns untersuchte Germaniatheer ist, also derjenige von Koksöfen des Coppée'schen Systems, umgeändert zur Gewinnung der Nebenproducte nach den Patenten von Hoffmann und Dr. C. Otto & Co., zeigt sich als ein dem besten Gastheer an Werth mindestens gleiches Product. Das „Anilinbenzol" enthält reichlich wirkliches Benzol und ist fast ganz frei von nicht nitrirbaren Oelen. Von „schwerer Naphta" ist eine reichliche Menge vorhanden. Diejenige der Phenole und des Naphtalins ist normal, ebenso diejenige des Anthracens (0,53 Proc. Reinanthracen). Eine erhebliche, aber zu Gunsten des Koksthеers sprechende Abweichung vom Gastheer liegt nur darin, daß weit weniger Kreosotöl und hartes Pech als Anthracenöl vorhanden sind, welches letztere eine immer ausgedehntere Verwendung zu Imprägnirungs- und Schmierzwecken findet und jedenfalls mit dem harten Pech zu weichem Pech, Firnissen 2c. zusammengearbeitet werden kann. Alles dies ist leicht

erklärlich, wenn wir bedenken, daß diese Oefen mindestens ebenso heiß wie Gasretorten gehen, und daß die Kohlen in ihnen länger als in den Retorten verweilen.

Der Hibernia-Theer, welcher von außen geheizten Bienenkorböfen des Systems Dr. C. Otto & Co. und Hibernia- und Shamrock-Gewerkschaft stammt und augenscheinlich bei niedrigerer Temperatur erzeugt ist, ist weniger werthvoll. Derselbe enthält weniger und viel schlechteres Anilinbenzol und Naphta, wie auch wenig Anthracen. Ungemein auffällig ist die sehr geringe Menge von Naphtalin und die große Menge der Phenole. Seine sehr schwierige Entwässerung ist auch ein Nachtheil. Immerhin ist auch dieser Theer unbedingt in dieselbe Classe wie der Gastheer zu stellen, und kann ganz wie dieser verarbeitet werden. Er ist aufs schärfste unterschieden von dem Jameson-Theer (aus nicht von außen geheizten Bienenkorböfen), welcher schon durch sein geringes specifisches Gewicht und dann auch durch seine chemische Beschaffenheit eher in eine Classe mit den Braunkohlentheeren zu setzen ist, aber nicht, wie diese, brauchbare Beleuchtungsöle und Paraffin abgiebt und zur Zeit als fast werthlos angesehen werden muß. Solcher Theer wird, wie es scheint, in Deutschland gar nicht erzeugt.

Es wird allerdings von competenter Seite geklagt, daß die deutschen Kokstheere noch ungleich ausfielen und im Durchschnitt geringeren Benzolgehalt als die Gastheere ergäben. Indessen ist nicht zu übersehen, daß die Gastheere wahrlich auch nicht alle von gleicher Beschaffenheit sind, und ein Risico in dieser Beziehung selbst bei Bezug aus der gleichen Gasfabrik besteht, weil man daselbst nicht immer die gleichen Kohlen anwendet und namentlich oft Zusätze von Boghead, Plattenkohle u. dgl. macht, welche den Theer verschlechtern. Dagegen kann man bei den Zechentheeren unbedingt versichert sein, daß solche Zusätze nicht vorhanden sind, und daß immer dieselbe Kohle verkokt wird. Die bis jetzt bemerkten Ungleichheiten rühren wohl zum Theil davon her, daß ungleiche Kohlen naturgemäß auch ungleiche Theere geben, zum Theil davon, daß der Theer verschiedener Verkokungssysteme nicht identisch ist, wie wir gesehen haben. Sonst ist gar kein Grund vorhanden, warum bei dem fabrikmäßigen Kokereibetriebe eine größere Unregelmäßigkeit in der Qualität des Theers als bei der Gasfabrikation stattfinden sollte.

Zu S. 76. Die Erzeugung von Hohofen-Kreosot in Schottland hat jetzt große Dimensionen angenommen. Dasselbe dient zum Imprägniren von Holz, und namentlich auch für das Lucigen-Licht (S. 297) und ähnliche Zwecke; auch zur Verbrennung als Heizmittel. Die darin enthaltenen Phenole (25 bis 35 Proc. gegenüber 5 bis 10 Proc. im Gastheer-Schweröl) sind allerdings ganz verschieden von den im Gastheer enthaltenen, und ähneln mehr denjenigen aus Holz- und Braunkohlentheer und Schieferöl. Sie werden jetzt unter dem Namen „Neosot“ als Antisepticum verkauft und sollen in dieser Beziehung dem rohen Kresol („flüssiger Carbolsäure“) gleichstehen, bei weit weniger ätzenden Eigenschaften [1]) (vgl. unten bei „Carbolsäurepräparate“). Eine weitere Untersuchung

[1]) Chemical Trade Journal 1887, p. 122.

dieser Theere von Watson Smith[1]) bestätigt das oben Gesagte. Der Theer von den Gartsherrie-Hohöfen ist etwas leichter als Wasser; er enthält viel Paraffine, während Anthracen nicht nachzuweisen, vielleicht aber nur durch die Paraffine verdeckt war. Sehr groß ist die Menge der Phenole; neben Phenol findet sich Metakresol, Metaxylenol, Pseudocumenol und Naphtole. Von Kohlenwasserstoffen war Toluol, Xylol (mit 70 Proc. Metaxylol), Pseudocumol, Mesitylen und ein wenig Naphtalin. Benzol war nie nachzuweisen, ist aber vermuthlich in dem Gichtgase dampfförmig enthalten. Die basischen Bestandtheile des Theers ähneln denjenigen des Steinkohlentheers; unter denselben wurde Anilin nachgewiesen.

Zu S. 77 und 100. Schulze's Theorie der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Phenolen wird von Krämer (Priv.-Mitth.) bestritten. Nach Letzterem sind die Phenole weit widerstandsfähiger als die Olefine &c., ja selbst als die Benzole. Letztere können daher unmöglich aus den Phenolen entstehen, sondern werden vermuthlich aus den Paraffinen mit dem Durchgangsstadium der Olefine gebildet. Soweit auch sauerstoffhaltige Körper mitwirken, sind dies noch Fettkörper, wie Säuren, Lactone oder Halbphenole mit langen Seitenketten, die ja in den Braunkohlen- und Gasgenerator-Theeren wirklich vorkommen.

Zu S. 99. Bildung von Benzolen aus Naphtenen. Nach Krämer zerfallen letztere schwieriger in Benzole als die Olefine, welche ihrerseits als Durchgangsstadium von der ursprünglichen Substanz, den Paraffinen, zu betrachten sind. Daß im Petroleumgastheer die Phenole fast vollkommen fehlen, erklärt sich aus ihrem ähnlichen Fehlen im Rohpetroleum.

Zu S. 80. Verwerthung von Petroleumrückständen auf Benzol &c. Krämer hat gefunden, daß die amerikanischen Rückstände hierfür sogar günstiger als die kaukasischen sind.

Zu S. 78. Erzeugung von Benzol, Naphtalin, Anthracen &c. aus Naphta- und Petroleumrückständen. Um die bisher beobachteten Uebelstände der Ueberhitzung dieser Körper in mit Koks, Kupferspänen oder platinisirtem Koks beschickten Retorten zu vermeiden, welche eine praktische Verwerthung des Verfahrens bisher verhindert hatten, will Nikoforoff[2]) die Naphta &c. zuerst bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur in cylindrischen Retorten zersetzen, um möglichst viel unterhalb 200° siedende Kohlenwasserstoffe vom specif. Gew. 0,800 bis 0,810 zu erhalten, und dann erst diese neuen Producte in aromatische Kohlenwasserstoffe verwandeln, indem man sie einer neuen Destillation (Ueberhitzung) aussetzt, wobei man am besten die bis 140° siedenden Körper der ersten Destillation von den höher siedenden getrennt behandelt. Man soll dabei gewöhnlich erhalten: 12 Proc. Anilinbenzol vom specif. Gew. 0,870 und 80° bis 135° Siedepunkt, 0,5 Proc. Anthracen, 2 Proc. Naphtalin, 5 Proc. Koks und im Rückstande ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welche man theil-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 583. [2]) E. P. Nr. 10957, 1886.

weise zu Schmierzwecken gebrauchen kann. Im Unterschied gegen die bisherigen Verfahren soll sich bei der zweiten Destillation der Koks leicht von den Retortenwänden ablösen.

Zu S. 96. Naphtene. Neue Beobachtungen von Markownikoff und Spady[1]) machen es zur Gewißheit, daß die Naphtene Wasserstoffadditionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind; ebenso, daß außer diesen im Petroleum auch Benzol und dessen Homologe selbst vorkommen.

Zu S. 112. β-Methylnaphtalin schmilzt nach Fittig und A. Schmidt (Berl. Ber. 1887, S. 3179) bei 37 bis 38°. Es krystallisirt aus Alkohol in großen, perlmutterglänzenden Nadeln. Seine Pikrinsäureverbindung schmilzt bei 115° (wie auch K. E. Schulze angab).

Zu S. 116. Der Siedepunkt des Phenanthrens ist von Krämer (Priv.-Mitth.) mit reinem, aus dem Pikrat erhaltenen Material = 320 bis 322° gefunden worden (Gräbe fand 325 bis 330°).

Zu S. 124. Die Isolirung und Nachweisung des Phenols in thierischen Flüssigkeiten gelingt nach Dragendorff und Jacobson[2]) am besten durch Ansäuern, Behandlung mit Alkohol, Filtriren, Eindampfen des Filtrats und Ausschütteln mit Benzol, worauf man die gewöhnlichen Erkennungsreactionen anwenden kann.

Zu S. 129. Pyrokresole nennt H. Schwarz[3]) drei isomere Phenole von der Formel $C_{15}H_{14}O$, welche in dem butterartigen Rückstande von der Destillation von roher Carbolsäure bisweilen vorkommen. Dieselben sind näher untersucht worden von W. Bott[4]). Die drei Isomere (α, β und γ) werden durch fractionirte Krystallisation ꝛc. in umständlicher Weise getrennt. Das α-Pyrokresol krystallisirt in großen glänzenden Blättchen, mit bläulicher Fluorescenz, Schmelzpunkt 196°; es sublimirt bei weiterem Erhitzen so stark, daß man den Siedepunkt nicht bestimmen kann. β-Pyrokresol schmilzt bei 124° und sublimirt ebenfalls, aber nicht so schön; es krystallisirt in Nadeln und kleinen Blättchen. γ-Pyrokresol schmilzt bei 104 bis 105° und sublimirt nicht, ist aber ohne Zersetzung flüchtig. Es krystallisirt in Nadeln und ist der löslichste der drei Körper. Die Structur des Molecüls der Pyrokresole ist noch nicht mit Sicherheit bekannt; doch ist es bis jetzt am wahrscheinlichsten, daß sie anhydridähnliche Verbindungen sind, in welchen Kohlenwasserstoffreste durch Sauerstoff zusammengehalten werden.

Zu S. 132. Reaction auf Thiophen in Benzol. Nach Liebermann (Berl. Ber. 1887, S. 3231) eignet sich hierzu am besten nitrose Schwefelsäure, welche sich beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol schön blau färbt. Am besten hält man folgende Verhältnisse genau ein. Reine englische Schwefelsäure wird in verschließbarer Flasche allmälig mit circa 8 Proc. Kaliumnitrit unter Schütteln versetzt und dann der Luft überlassen, bis 6 bis 7 Proc. Feuchtig-

---

[1]) Berichte 1887, S. 1850. [2]) Chem. Centralbl. 1886, S. 828. [3]) Berl. Ber. 1882, S. 2201. [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 646.

keit angezogen sind, wobei ein großer Theil des Kaliumsulfats auskrystallisirt und durch Filtriren über Glaswatte beseitigt wird. Um auf Thiophen zu prüfen, giebt man 2 bis 3 Tropfen des Reagens in ein Reagensglas und schüttelt mit circa 1 ccm des fraglichen Benzols. Bei thiophenfreiem Benzol wird die an den Wandungen des Glases sich ausbreitende Schwefelsäure braungelb, bei thiophenhaltigem geht diese Farbe alsbald in Grün, und beim Schütteln bald in prachtvolles Kornblumenblau über, das meist stundenlang unverändert bleibt. Die Einwirkung des Luftsauerstoffs ist dabei günstig. Bei größerem Procentgehalt an Thiophen ist die Reaction meist momentan, bei 2 bis 3 Proc. Thiophen tritt sie nach einigen Minuten ein, bei sehr geringen Mengen braucht sie 10 bis 15 Minuten zu ihrer vollen Entwickelung.

Zu S. 138. Darstellung der Basen aus dem Steinkohlentheer. Krämer macht darauf aufmerksam, daß diese am besten nach dem in den Patenten Nr. 34 947 u. 36 372 beschriebenen Methoden stattfindet, welche im 10. Capitel, S. 383 angeführt werden. Die Trennung der Basen kann im Großen leicht durch einen Colonnenapparat geschehen.

Zu S. 141. Freier Kohlenstoff. Krämer (Privatmitth.) schließt sich der früher allgemeinen Meinung an, wonach der freie Kohlenstoff von der Zersetzung schwerer Kohlenwasserstoffe an den heißen Retortenwänden herrühre, und will dem mechanisch übergerissenen Kohlenstaub höchstens einen kleinen Antheil daran zuschreiben. Derselbe [1]) giebt folgende Kohlenstoffgehalte (bestimmt durch Erwärmen des Theers mit der 40 fachen Menge im Wasserbade, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, und Auswaschen des braunschwarzen Pulvers mit etwas Xylol) in den 1886 von ihm verbrauchten Theeren an:

Gastheer der städtischen Anstalten von Berlin . . .	15,2 Proc.
„ „ Gasgesellschaft München	20,4 „
„ „ städtischen Anstalten von Dresden . .	20,6 „
„ „ „ „ „ Chemnitz . .	22,0 „
„ „ „ „ „ Leipzig . . .	23,0 „
„ „ „ „ „ Hamburg . .	26,4 „
Kokstheer der Friedenshütte	8,0 „
„ des Porembaschachts	8,2 „
„ der Friedenshoffnungshütte	10,0 „

Der durchschnittliche Kohlenstoffgehalt in den vier Anstalten Berlins, die alle unter derselben Leitung stehen, also wohl dasselbe Kohlengemisch vergasen, schwankte 1886 zwischen 14,7 und 16,3 Proc., der von den drei Anstalten Dresdens zwischen 19,5 und 22,7 Proc. Auch bei den aus einer und derselben Anstalt zu verschiedenen Jahreszeiten bezogenen Theeren sind Schwankungen von 3 bis 4 Proc. im Kohlenstoffgehalt nicht selten, vermuthlich weil je nach dem wechselnden Gasbedarf die Inanspruchnahme der Retorten und mithin deren Temperatur variirt.

---

[1]) Ueber den Steinkohlentheer; Journ. f. Gasbel. 1887.

Zu S. 143. Leuchtgas aus Theer. W. Bäcker[1]) empfiehlt, Theer innig gemengt mit Kalkmehl oder Koksstaub (am besten nehme man Theer mit Koksmehl und Koksgries) in eine glühende eiserne Retorte einzuführen, und zwar je halbstündlich oder stündlich durch ein einzölliges schmiedeeisernes Rohr, welches oben mit Trichter und unten mit Abschlußhahn versehen ist. Er rechnet dabei eine große Rentabilität heraus, aber seine Angaben wurden augenscheinlich auf der Versammlung der Gasfachmänner nicht mit großem Zutrauen entgegengenommen, und wird ihnen von Bunte[2]) auf das Bestimmteste widersprochen.

W. Hempel[3]) macht neuerdings den Vorschlag, den Theer der Gasfabriken zur Leuchtgasfabrikation heranzuziehen, und zwar, indem man ihn mit einem Lowe'schen oder Granger'schen Wassergasapparat verarbeitet. Krämer (a. a. O.) hält dies für wenig aussichtsvoll. Man vergleiche hierzu auch das S. 143 und 224 bis 226 Gesagte.

W. Burns[4]) destillirt den Theer unter Einblasen von Wasserdampf zur Trockne und läßt das Gasgemenge in eine erhitzte Kammer treten, wo es gut durchgemischt wird, von da durch roth glühende, mit Holzkohlen gefüllte Röhren, wo die Zersetzung zu Leuchtgas erfolgt. Je nach der Menge des Dampfes kann man stark leuchtendes oder aber schwach leuchtendes und dafür heizkräftigeres Gas erzeugen. Aus 1 Gall. Theer und 2 Gall. Wasser soll man 700 Kubikfuß Gas von 16 Kerzenstärken erhalten (d. i. auf 1 Liter Theer 4,4 cbm Gas). Wenn man Steinkohlen bei niedriger Temperatur unter Druck destillirt und dann den Theer wie oben behandelt, soll 1 Tonne Steinkohlen 21000 Kubikfuß Gas von 16 Kerzen liefern (?).

Weitere Versuche über Theervergasung, die aber ebenfalls keine günstigen Resultate ergaben, werden von Leybold berichtet (Dingl. Journ. 267, 32).

Zu S. 149. Der zur Darstellung des basischen Futters für den Stahlproceß nach Thomas und Gilchrist verwendete Theer muß absolut wasserfrei sein. Es wird aus diesem Grunde jedenfalls auch für diesen Zweck besser sein, statt des rohen Theers den sogenannten „präparirten Theer“ der Destillationen (S. 244) anzuwenden.

Zu S. 145. Roher Theer wird zuweilen, jedoch selten, zur Herstellung eines Pflasters für Fußwege, Terrassen u. dgl. verwendet, das man weit besser aus „präparirtem“ Theer macht (s. unten).

Zu S. 163. Verbrennen des Theers zur Heizung. Neue Apparate für diesen Zweck werden beschrieben u. A. von W. G. Bussey (E. P. Nr. 5026, 1887); Heyden (Chemical Trade Journal 1887, p. 159); Thomas (ibid.); Mörth (D. R.-P. Nr. 40142; vgl. S. 154).

Großes Gewicht ist auf den Umstand zu legen, daß bei rohem (nicht filtrirtem) Theer die unvermeidlich kleinen Oeffnungen der Hähne ꝛc. sich leicht theilweise oder ganz verstopfen. Der Theer sollte also stets möglichst gut filtrirt werden, was auch seine großen Unannehmlichkeiten hat. Um diese zu vermeiden,

[1]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 908 und 910. [2]) Ebendas. S. 105. [3]) Ebendas. S. 521 ff. [4]) Iron 1887, p. 383; Dingl. Journ. 265, 239; E. P. Nr. 14958, 1886.

virkt Livesey[1]) die Regulirung durch Einschaltung von mehr oder weniger
ßen Stücken eines Messingrohres von etwa 3 mm innerem Durchmesser
ischen dem mit beliebig großem Hahn versehenen Theerbehälter und dem
renner. Die Reibung in dem engen Rohre bewirkt bei der Zähigkeit des
heers eine mit der Länge des Rohres im Verhältniß stehende Verlangsamung
s Stroms, und damit die Regulirung des Ausflusses.

J. Smith verwendet zu diesem Zwecke drei Rohrlängen von 0,9, 1,35
s 1,8 m Länge (zu Spiralen aufgewunden), um damit den Wechseln in der
üssigkeit des Theers und der Ofentemperatur Rechnung zu tragen; das
iveau des Theers in dem Speisebehälter soll 1,5 m über der Rohrschlange
hen. Verstopfungen sollen kaum vorkommen; der Strom ist ganz regelmäßig
d bedarf keiner Ueberwachung.

Die neuesten Angaben von L. Körting[2]) über Theerverbrennung sind aus
0 deutschen und 25 ausländischen Gasanstalten entnommen. Die 130 deut-
en besitzen eine Gesammtproduction von 65 833 Tonnen Theer, während
chilling's Statistik 828 deutsche Gasanstalten mit zusammen 97 266 Tonnen
heer angiebt. Von jenen 130 haben 44 mit einer Production von 43 078
onnen (also gerade die größeren) Theer verbrannt, und zwar im Jahre 1886:
434 Tonnen, also etwa 12 Proc. der gesammten Production der deutschen
asanstalten. Nach der ihm von G. Livesey gegebenen Auskunft sollen in
ngland fast alle Gasanstalten mehr oder weniger Theer verbrennen, im Ganzen
va 20 Proc. der dortigen Gesammtproduction. [Diese Angabe ist jedenfalls
rk übertrieben. Andere englische Fachmänner sprechen nur von 1 Proc.;
avis (Chemical Trade Journal 1887, p. 103) von 5 Proc.; augenscheinlich
wankt gerade in England das Quantum des verbrannten Theers je nach den
njuncturen außerordentlich stark hin und her, doch bricht sich immer mehr die
isicht Bahn, daß man unbedingt einen Theil des erzeugten Theers verbrennen
üsse, um der Entwerthung desselben vorzubeugen, und daß man dies gegenüber
n Preisen für Koks mit Vortheil thun könne. G. L.] Körting führt an,
ß man durchweg den Heizwerth des Theers = 1,2- bis 1,6 mal demjenigen des
oks annehme, auch in Generatoröfen mit nur 12 Proc. Koksverbrauch[3]). Er
hrt dann eine Anzahl von neuen Theerverbrennungseinrichtungen an (mit
kizzen), in Bezug auf welche ich auf den Originalaufsatz verweisen muß.

Die South Metropolitan Gas-Company in London soll durch Verbrennen
tes Theers denselben zu $1^1/_2$ d. pro 1 Gallone verwerthen, während sie ihn
r zu $^1/_2$ d. verkaufen könnte (?). Sie soll dabei den größeren Theil der sonst
r Anreicherung des Gases verwendeten Cannelkohle ersparen, indem sie das
as längere Zeit mit dem Theer in Berührung läßt, wobei derselbe das Benzol
d andere lichtgebende Stoffe abgeben soll (unter Umständen kann auch das Um-
kehrte eintreten!)[4]).

[1]) Journ. of Gas-Lighting 1886, p. 159; Chem. Trade Journ. 1887, p. 159.
[2]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 882. [3]) Letzteres wird auch von Schiele (Journ.
Gasbel. 1887, S. 909) bestätigt. [4]) Industries 1887, 3, 260.

Auch Krämer (a. a. O.) glaubt, daß in Deutschland weit mehr Th
in England zur Verbrennung komme und hält die von Körting und W
über seinen Heizwerth gemachten Angaben, also etwa 1,2 : 1 gegenüber Ko
richtig. Doch hält er es für unverständig, gute gehaltreiche Theere in den
zu schicken und schlägt vor, hierzu höchstens den Hydraulikthe er und d
späteren Stadium der Vergasung gewonnenen Theer, die von den werth
Substanzen sehr wenig enthalten, zu verwenden. (Letztere bieten gerade
ihres großen Kohlenstoffgehaltes auch für die Verbrennung Schwierigkeiten,
aber doch wohl nicht unüberwindlich sein sollten; im Uebrigen erschei
Krämer's Vorschlag ungemein rationell, und als eine der besten pra
Lösungen der Frage von der Verwendung des für die Destillation übers
Theers.)

Zu S. 166. Die Verbrennung von Theer als Kraftquell
lich der Wirkung von Ericson's Heißluftmaschine, ist Gegenstand einer Er
von James Hargreaves. Nach dem Chemical Trade Journal vom 1
1887 gab eine Maschine mit einem Arbeitscylinder von 63 cm Durchmes
45 cm Hub eine Leistung von 29,7 indicirten Pferdestärken bei einem Ver
von 2 Gallonen (= 9 Liter) Theer in der Stunde. Die Leistung ist =
d. h. gleich derjenigen der besten Gas- oder Dampfmaschinen; abe
1000 Kubikfuß Gas, welche an vielen Orten 3 Mark kosten, braucht m
3 Gallonen Theer, die jetzt in England nur 25 Pfennig kosten. (Es li
der Hand, daß, wenn diese Erfindung sich bewähren sollte, sie von größ
deutung sein und jede Verlegenheit wegen Verwendung des von den Destill
und für andere Zwecke nicht verlangten Theers beseitigen würde.)

Zu S. 173. Einen dem Kunath'schen im Princip ziemlich äh
Theerscheider patentirt O. Ruppert, D. R.-P. Nr. 40204.

Zu S. 206. Carbolsäure im Rohphenol. Nach Herrn Dr. K
sei es unmöglich, daß ein Rohphenol jemals 65 Proc. krystallisirbare Carb
enthalte. In England wird allerdings im Handel gewöhnlich „60 proc
rohe Carbolsäure geführt.

Zu S. 236. Ausbringen an Endproducten aus dem
Krämer (a. a. O.) giebt für die von ihm verarbeiteten norddeutschen The

1,20	bis	1,60	Proc.	Anilinbenzole,
0,60	„	0,80	„	Cumol (Schwerbenzole),
0,35	„	0,50	„	Phenol,
0,60	„	1,20	„	Kresol,
3,00	„	4,00	„	Naphtalin,
0,40	„	0,50	„	Reinanthracen.

Weit ungünstiger stellt sich das Ausbringen bei schlechteren, stark kohl
haltigen Theeren, z. B. den rheinischen.

Zu S. 241. Verwendung von Pech zur Fabrikation von
kohlen (Briquettes). Hierüber sei vor allem auf das während des

erschienene Werk von E. Preißig, Die Preßkohlen-Industrie, Freiberg in Sachsen 1887, verwiesen, welches vollständige Auskunft über den jetzigen Stand dieser Sache giebt: Hier seien demselben nur einige Notizen zur Ergänzung bez. Berichtigung des im Text darüber Gesagten entnommen.

Mit Recht wird darauf aufmerksam gemacht (a. a. O. S. 10), daß das namentlich in Deutschland früher noch vorhandene Haupthinderniß der Verwerthung der ungeheuren Massen von an den Gruben abfallendem Kohlenklein, nämlich die Kosten des als Bindemittel benutzten Theerpechs, neuerdings kaum mehr besteht, seitdem eine neue Gewinnungsquelle von Steinkohlentheer, und mithin von Pech, bei der Kokerei aufgeschlossen ist (vgl. S. 33 bis 72 dieses Werkes). Die Verbindung dieser beiden Industrien, nämlich der Steinkohlenförderung und der Kokerei mit Gewinnung von Nebenproducten, wird sicher gerade durch die Verwerthung des Pechs zur Briquettirung des Kohlenabfalls eine sehr rationelle werden.

Die Production von Kohlenziegeln ist jetzt viel bedeutender als im Text nach Schulz angegeben. Nach Preißig (S. 12) bestehen jetzt in Frankreich 50 bis 60 Fabriken, von denen einige 100 bis 220000 Tonnen erzeugen; insgesammt kann die gegenwärtige Gesammtproduction von Frankreich auf 1,2 bis 1,5 Mill. Tonnen pro Jahr geschätzt werden. Der größte Theil des Verbrauches fällt auf Dampfschiffe und Locomotiven. In Belgien bestehen jetzt circa 20 Fabriken, welche jährlich 0,8 bis 1 Mill. Tonnen produciren; eine einzige Fabrik (zu Couillet) liefert 360000 Tonnen. Die Niederlande haben eine Fabrik; England und Schottland mehrere (die größten in Südwales) mit einer Jahresproduction von 1 Mill. Tonnen, wovon 850000 Tonnen exportirt werden. Auch in Spanien und Rußland hat sich die Zahl der Fabriken vermehrt. In Deutschland bestanden im Jahre 1885 14 Fabriken mit einer Gesammtproduction von 140000 Tonnen; seitdem sind einige neue hinzugekommen. Oesterreich-Ungarn hat 5 Fabriken mit einer Production von 50000 Tonnen (hiernach ist die im Text angeführte Zahl von 250000 Tonnen viel zu hoch). Insgesammt schätzt Preißig die gegenwärtige Jahresproduction an Steinkohlenbriquettes in Europa auf mindestens 3,5 Mill. Tonnen, in 120 bis 130 Fabriken. Aus Amerika führt er zwei große Fabriken mit zusammen 132000 Tonnen Production an; andere in China, Indien und Neuschottland.

Der Verkaufspreis der Briquettes stellt sich meist dem der Stückkohle gleich; in England und Rußland noch höher.

Man stellt die Briquettes meist in prismatischen Formen, zuweilen auch in Form von Cylindern, Kugeln rc. und namentlich recht vortheilhaft als durchlochte Ziegel her, im Gewichte von 15 kg bis herab zu 50 g; das specifische Gewicht schwankt von 1,10 bis 1,40.

Der Heizwerth der Briquettes kann an sich nicht erheblich höher als der der angewendeten Rohkohle sein, ist es aber in der Praxis oft dadurch, daß die letztere zum Zwecke der Briquettirung vorher gereinigt wird, und daß die Briquettes besser verbrennen, weil sie leichter entzündlich sind, im Feuer nicht backen (wenn aus magerem Grus bereitet) und schichtweise von außen nach innen abbrennen. Die mit Hartpech dargestellten Briquettes geben nach den auf der kaiserlichen Werft

Auch Krämer (a. a. O.) glaubt, daß in Deutschland weit mehr Th
in England zur Verbrennung komme und hält die von Körting und
über seinen Heizwerth gemachten Angaben, also etwa 1,2:1 gegenüber K
richtig. Doch hält er es für unverständig, gute gehaltreiche Theere in de
zu schicken und schlägt vor, hierzu höchstens den Hydraulikthee und
späteren Stadium der Vergasung gewonnenen Theer, die von den wert
Substanzen sehr wenig enthalten, zu verwenden. (Letztere bieten gerade
ihres großen Kohlenstoffgehaltes auch für die Verbrennung Schwierigkeiten,
aber doch wohl nicht unüberwindlich sein sollten; im Uebrigen erschei
Krämer's Vorschlag ungemein rationell, und als eine der besten pra
Lösungen der Frage von der Verwendung des für die Destillation übers
Theers.)

Zu S. 166. Die Verbrennung von Theer als Kraftquelle
lich der Wirkung von Ericson's Heißluftmaschine, ist Gegenstand einer Erf
von James Hargreaves. Nach dem Chemical Trade Journal vom 11
1887 gab eine Maschine mit einem Arbeitscylinder von 63 cm Durchmess
45 cm Hub eine Leistung von 29,7 indicirten Pferdestärken bei einem Ver
von 2 Gallonen (= 9 Liter) Theer in der Stunde. Die Leistung ist =
d. h. gleich derjenigen der besten Gas- oder Dampfmaschinen; abe
1000 Kubikfuß Gas, welche an vielen Orten 3 Mark kosten, braucht m
3 Gallonen Theer, die jetzt in England nur 25 Pfennig kosten. (Es lie
der Hand, daß, wenn diese Erfindung sich bewähren sollte, sie von größt
deutung sein und jede Verlegenheit wegen Verwendung des von den Destill
und für andere Zwecke nicht verlangten Theers beseitigen würde.)

Zu S. 173. Einen dem Kunath'schen im Princip ziemlich äh
Theerscheider patentirt O. Ruppert, D. R.-P. Nr. 40204.

Zu S. 206. Carbolsäure im Rohphenol. Nach Herrn Dr. K
sei es unmöglich, daß ein Rohphenol jemals 65 Proc. krystallisirbare Carb
enthalte. In England wird allerdings im Handel gewöhnlich „60 proc
rohe Carbolsäure geführt.

Zu S. 236. Ausbringen an Endproducten aus dem
Krämer (a. a. O.) giebt für die von ihm verarbeiteten norddeutschen The

1,20 bis 1,60 Proc. Anilinbenzole,
0,60 „ 0,80 „ Cumol (Schwer[illegible]),
0,35 „ 0,50 „ Pheno[illegible]
0,60 „ 1,20 „ [illegible]
3,00 „ 4,00
0,40 „ 0,50

Weit ungünstiger stellt
haltigen Theeren, z. B. de

Zu S. 241. B
kohlen (Briquette

Auch Krämer (a. a. O.) glaubt, daß in Deutschland weit mehr Theer als in England zur Verbrennung komme und hält die von Körting und Wright über seinen Heizwerth gemachten Angaben, also etwa 1,2 : 1 gegenüber Koks, für richtig. Doch hält er es für unverständig, gute gehaltreiche Theere in den Ofen zu schicken und schlägt vor, hierzu höchstens den Hydrauliktheer und den im späteren Stadium der Vergasung gewonnenen Theer, die von den werthvollen Substanzen sehr wenig enthalten, zu verwenden. (Letztere bieten gerade wegen ihres großen Kohlenstoffgehaltes auch für die Verbrennung Schwierigkeiten, welche aber doch wohl nicht unüberwindlich sein sollten; im Uebrigen erscheint mir Krämer's Vorschlag ungemein rationell, und als eine der besten praktischen Lösungen der Frage von der Verwendung des für die Destillation überflüssigen Theers.)

Zu S. 166. Die Verbrennung von Theer als Kraftquelle, ähnlich der Wirkung von Ericson's Heißluftmaschine, ist Gegenstand einer Erfindung von James Hargreaves. Nach dem Chemical Trade Journal vom 11. Juni 1887 gab eine Maschine mit einem Arbeitscylinder von 63 cm Durchmesser und 45 cm Hub eine Leistung von 29,7 indicirten Pferdestärken bei einem Verbrauche von 2 Gallonen (= 9 Liter) Theer in der Stunde. Die Leistung ist = 0,174, d. h. gleich derjenigen der besten Gas- oder Dampfmaschinen; aber statt 1000 Kubikfuß Gas, welche an vielen Orten 3 Mark kosten, braucht man nur 3 Gallonen Theer, die jetzt in England nur 25 Pfennig kosten. (Es liegt auf der Hand, daß, wenn diese Erfindung sich bewähren sollte, sie von größter Bedeutung sein und jede Verlegenheit wegen Verwendung des von den Destillationen und für andere Zwecke nicht verlangten Theers beseitigen würde.)

Zu S. 173. Einen dem Kunath'schen im Princip ziemlich ähnlichen Theerscheider patentirt O. Ruppert, D. R.-P. Nr. 40204.

Zu S. 206. Carbolsäure im Rohphenol. Nach Herrn Dr. Krämer sei es unmöglich, daß ein Rohphenol jemals 65 Proc. krystallisirbare Carbolsäure enthalte. In England wird allerdings im Handel gewöhnlich „60 procentige" rohe Carbolsäure geführt.

Zu S. 236. Ausbringen an Endproducten aus dem Theer. Krämer (a. a. O.) giebt für die von ihm verarbeiteten norddeutschen Theere an:

1,20	bis	1,60	Proc.	Anilinbenzole,
0,60	„	0,80	„	Cumol (Schwerbenzole),
0,35	„	0,50	„	Phenol,
0,60	„	1,20	„	Kresol,
3,00	„	4,00	„	Naphtalin,
0,40	„	0,50	„	Reinanthracen.

Weit ungünstiger stellt sich das Ausbringen bei schlechteren, stark kohlenstoffhaltigen Theeren, z. B. den rheinischen.

Zu S. 241. Verwendung von Pech zur Fabrikation von Preßkohlen (Briquettes). Hierüber sei vor allem auf das während des Drucks

erschienene Werk von E. Preißig, Die Preßkohlen-Industrie, Freiberg in Sachsen 1887, verwiesen, welches vollständige Auskunft über den jetzigen Stand dieser Sache giebt: Hier seien demselben nur einige Notizen zur Ergänzung bez. Berichtigung des im Text darüber Gesagten entnommen.

Mit Recht wird darauf aufmerksam gemacht (a. a. O. S. 10), daß das namentlich in Deutschland früher noch vorhandene Haupthinderniß der Verwerthung der ungeheuren Massen von an den Gruben abfallendem Kohlenklein, nämlich die Kosten des als Bindemittel benutzten Theerpechs, neuerdings kaum mehr besteht, seitdem eine neue Gewinnungsquelle von Steinkohlentheer, und mithin von Pech, bei der Kokerei aufgeschlossen ist (vgl. S. 33 bis 72 dieses Werkes). Die Verbindung dieser beiden Industrien, nämlich der Steinkohlenförderung und der Kokerei mit Gewinnung von Nebenproducten, wird sicher gerade durch die Verwerthung des Pechs zur Briquettirung des Kohlenabfalls eine sehr rationelle werden.

Die Production von Kohlenziegeln ist jetzt viel bedeutender als im Text nach Schulz angegeben. Nach Preißig (S. 12) bestehen jetzt in Frankreich 50 bis 60 Fabriken, von denen einige 100 bis 220000 Tonnen erzeugen; insgesammt kann die gegenwärtige Gesammtproduction von Frankreich auf 1,2 bis 1,5 Mill. Tonnen pro Jahr geschätzt werden. Der größte Theil des Verbrauches fällt auf Dampfschiffe und Locomotiven. In Belgien bestehen jetzt circa 20 Fabriken, welche jährlich 0,8 bis 1 Mill. Tonnen produciren; eine einzige Fabrik (zu Couillet) liefert 360000 Tonnen. Die Niederlande haben eine Fabrik; England und Schottland mehrere (die größten in Südwales) mit einer Jahresproduction von 1 Mill. Tonnen, wovon 850000 Tonnen exportirt werden. Auch in Spanien und Rußland hat sich die Zahl der Fabriken vermehrt. In Deutschland bestanden im Jahre 1885 14 Fabriken mit einer Gesammtproduction von 140000 Tonnen; seitdem sind einige neue hinzugekommen. Oesterreich-Ungarn hat 5 Fabriken mit einer Production von 50000 Tonnen (hiernach ist die im Text angeführte Zahl von 250000 Tonnen viel zu hoch). Insgesammt schätzt Preißig die gegenwärtige Jahresproduction an Steinkohlenbriquettes in Europa auf mindestens 3,5 Mill. Tonnen, in 120 bis 130 Fabriken. Aus Amerika führt er zwei große Fabriken mit zusammen 132000 Tonnen Production an; andere in China, Indien und Neuschottland.

Der Verkaufspreis der Briquettes stellt sich meist dem der Stückkohle gleich; in England und Rußland noch höher.

Man stellt die Briquettes meist in prismatischen Formen, zuweilen auch in Form von Cylindern, Kugeln etc. und namentlich recht vortheilhaft als durchlochte Ziegel her, im Gewichte von 15 kg bis herab zu 50 g; das specifische Gewicht schwankt von 1,10 bis 1,40.

Der Heizwerth der Briquettes kann an sich nicht erheblich höher als der der angewendeten Rohkohle sein, ist es aber in der Praxis oft dadurch, daß die letztere zum Zwecke der Briquettirung vorher gereinigt wird, und daß die Briquettes besser verbrennen, weil sie leichter entzündlich sind, im Feuer nicht backen (wenn aus magerem Grus bereitet) und schichtweise von außen nach innen abbrennen. Die mit Hartpech dargestellten Briquettes geben nach den auf der kaiserlichen Werft

zu Wilhelmshaven 1874 bis 1886 durchgeführten Heizversuchen weniger schwarzen Rauch als die betreffenden Rohkohlen.

Nach Preißig (S. 81 f.) stehe die Frage, ob Hartpech oder Weichpech sich besser zur Briquettesfabrikation eigne, folgendermaßen. Die mit Hartpech bereiteten Briquettes sind ein vollkommeneres Fabrikat (vgl. oben) und dabei entfällt auch die Einrichtung zum Weichmachen des Pechs [1]). Andererseits besitzt das Hartpech den Nachtheil, daß man es zur Mengung mit der Kohle zerkleinern und bei der Mischung eine höhere Temperatur anwenden muß, sowie den der schädlichen Einwirkung des Pechstaubes auf die Augen der Arbeiter. Trotzdem müsse man es als das zweckmäßigere Bindemittel ansehen, und habe es deshalb nach und nach alle übrigen in den Hintergrund gedrängt.

(Ich kann diese Ansicht von Preißig nicht für richtig ansehen, denn, wie ich im Text, S. 259, erwähnt habe, wird im englischen Großhandel meist ein mittelhartes Pech mit dem Erweichungspunkt 55 bis 60° verlangt. Vielleicht nennt Preißig dies schon „Hartpech", was aber nicht zutrifft.)

Preißig berechnet (S. 83 bis 84), daß es in Deutschland keineswegs unthunlich sei, sämmtlichen Theer, der sich bei der Kokerei gewinnen lasse, zur Briquettesfabrikation zu verwerthen. Wenn alle Kokereien im preußischen Staate sich auf Gewinnung der Nebenproducte einrichteten, so würde dies jährlich circa 200000 Tonnen Theer oder etwa 100000 Tonnen Pech entsprechen, und würde der Preis des Hartpechs 16 bis 20 Mark pro Tonne nicht übersteigen. Dies würde bei 6 Proc. Zusatz erst 1,7 Mill. Tonnen Briquettes oder 3,25 Proc. der preußischen Steinkohlenförderung entsprechen, während dieses Procentverhältniß in Frankreich schon jetzt 6 bis 7, in Belgien 4 bis 5 Proc. steht.

Zu S. 247. Theerasphalt. Außer der im Text erwähnten Anwendung zur Verkittung von Steinpflaster ist zu erwähnen diejenige für Holzpflaster, welches ja in großen Städten eine bedeutende Verbreitung gewonnen hat. Hierzu kann man jedoch noch besser weiches Pech nehmen, was ja auch nur eine Art von Theerasphalt vorstellt. Man operirt, nach freundlicher Auskunft von Herrn S. B. Boulton, in der Art, daß man beim Pflastern, schon zum Einhalten der geraden Richtung, zwischen je zwei Reihen der Holzblöcke einen Holzstreifen von 6 mm Dicke legt, welcher dann entfernt wird, und die entstehende Fuge mit geschmolzenem Theerpech füllt, worauf man noch mit Kalkstaub oder besser mit Cement ausfugt.

Eine ganz andere Verwendung von Theerasphalt ist diejenige zu Fußpfaden, Eisenbahnperrons, Gartenterrassen u. dergl., als billigen Ersatz für wirklichen Asphalt. Dieses „tar pavement" wird in England neuerdings viel angewendet. Man verwendet dazu nicht rohen Theer, dessen Ammoniakwasser und leichte Oele nur schädlich sind [2]), sondern das, was S. 244 als

[1]) Dieser Grund scheint mir nicht sehr stichhaltig, weil die Theerdestillationen das Weichmachen des Pechs ohne specielle Einrichtungen besorgen können, und im Gegentheil, wie früher gezeigt, ihre Arbeitsmethode dadurch sehr erleichtern. G. L.

[2]) Diese Auskunft ist mir von der eminenten Autorität des Herrn Boulton gegeben worden, und widerlegt eine Aeußerung im Journal of Gas-Lighting (1887, p. 491), wonach „tar pavement" die wichtigste Anwendung von rohem Theer sei.

„präparirter“ Theer beschrieben worden ist, oder wenigstens Theer nach Abdestilliren des Wassers und der leichten Oele, also eben dünnen „Theerasphalt“. Man verfährt so, daß man zuerst eine dünne Betonschicht legt; hierauf kommt ein Gemisch von Theer mit gewaschenem (lehmfreiem) Kies. Man wirft den Kies in den in einem Kessel erhitzten Theer, läßt ihn sich damit vollsaugen, nimmt ihn dann heraus und legt ihn auf den Beton, worauf man ihn in einer flachen Schicht einpreßt. Nach dem Erkalten legt man eine oberste Schicht auf, bestehend aus grobem Sand, gut gemischt mit heißem Theer und etwas Pech, welches die Zwischenräume zwischen dem Kies ausfüllt und eine ebene Fläche hervorbringt.

Zu S. 258. Verwerthung des Pechs. Krämer (a. a. O.) schlägt vor, das überschüssige Pech zu verkoken, etwa so, daß man es der in Koksöfen zu vergasenden Kohle in kleinem Procentsatz zugiebt. Versuche mit diesem Verfahren in oberschlesischen Kokereien haben einen reinen Koks von ausgezeichneter Qualität ergeben.

Zu S. 270. Reinigung des Rohanthracens. Nach einem Patent der Chemischen Fabrik-Actiengesellschaft Hamburg (E. P. von A. A. Vale, Nr. 5785, 1887) sind die Verunreinigungen des Rohanthracens, einschließlich des Carbazols, viel leichter löslich als Anthracen in den Basen des Steinkohlentheers: Pyridin, Chinolin, Anilin und deren Homologen. Man kann dieselben (deren Gewinnung auf S. 382 und 383 beschrieben worden ist) daher zur Anreicherung des Anthracens benutzen, indem man sie mit den gewöhnlich angewendeten Waschmitteln vermengt. So ergiebt z. B. das Waschen des Rohanthracens mit der doppelten Menge einer Mischung von gleichen Theilen Naphta und Theerbasen ein etwa 80 procentiges Anthracen.

Zu S. 272. Das flüssige Anthracenöl (Preßöl) wird seit einiger Zeit zu einem „Carbolineum“ genannten Präparate verwendet, welches zur Imprägnirung von Bauholz empfohlen und ziemlich stark verwendet wird. Dies geschieht durch bloßes Anstreichen, zuweilen in erwärmtem Zustande, aber ohne Anwendung von Druck, wie er für das eigentliche Kreosotöl üblich ist (vergleiche S. 300 ff.), und was jedenfalls weit gründlicher wirkt. Für solche Zwecke, wo weniger gründliche Durchdringung genügt, mag der bloße Anstrich mit „Carbolineum“ ausreichen, und ist jedenfalls demjenigen mit rohem Theer vorzuziehen; es wird ungefähr ebenso wie der „präparirte Theer“ (S. 244) wirken, und hat ebenso wie dieser den Nachtheil der dunklen Farbe und des durchdringenden Geruches. Uebrigens soll zur Herstellung des „Carbolineums“ das Anthracenöl ebenfalls zuweilen durch Zusatz von Harzen, Leinölfirniß oder Metallsalzen (Kupfervitriol oder Chlorzink) „präparirt“ werden.

Zu S. 275. Anthracen-Qualitäten. Nach der Chemical Trade Review 1887, p. 300 nennt man im englischen Handel „A-Anthracen“ solches, welches hauptsächlich aus Newcastler Kohlen erhalten worden ist, und daher weniger Paraffin und andere schwer entfernbare Verunreinigungen enthält, als

das „B-Anthracen“ aus der Kohle von Lancashire und Yorkshire und andern Districten (wo viel Cannelkohlen mit vergast werden).

Zu S. 297. Beleuchtung mit Kreosotöl u. dgl. Ein neuer Apparat zu diesem Zweck ist unter dem Namen „Tragbares Sonnenlicht“ von Luther & Rose patentirt worden. Das Chemical Trade Journal 1887, p. 202 berichtet über eine damit in Manchester angestellte, sehr gut ausgefallene Probe. Der Apparat besteht aus einem Stahlcylinder als Oelreservoir, welcher auf einen Druck von 9 kg pro Quadratcentimeter geprüft und mit Sicherheitsventil versehen ist; derselbe ist zur Verhütung der Condensation von einem gußeisernen Mantel umgeben. Vermittelst einer kleinen Koksfeuerung wird das Oel verdampft und durch ein Rohr von passender Länge in die Verbrennungskammer geleitet. Hier wird (ohne ein Gebläse u. dgl.) Luft in nöthiger Menge zugeführt, wobei der unter einem Druck von 3,3 kg pro Cubikcentimeter ausströmende Oeldampf vollständig und mit blendend weißem Lichte verbrennt. Die Patentträger fertigen solche Lampen bis zu 3000 Kerzenstärke an, und berechnen die Kosten davon auf etwa 1 d. (8 Pf.) pro Stunde für 1000 Kerzen (?).

Zu S. 347. Bestimmung der Carbolsäure als Tribromophenol. Beckurts[1]) macht darauf aufmerksam, daß man zur Bereitung der im Text vorgeschlagenen $^1/_{100}$ Normalkaliumbromatlösung und $^5/_{100}$ Normalkaliumbromidlösung reine Salze benutzen müsse. Hat man solche nicht zur Verfügung, so muß man (nach Geisler's Vorschrift) ihren Wirkungswerth feststellen. Man mischt gleiche Raumtheile der Bromat- und Bromidlösung, läßt das durch Schwefelsäure aus dieser Mischung frei gemachte Brom auf Jodkalium einwirken und mißt die Menge des sich ausscheidenden Broms durch $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat.

Zu S. 350. Carbolsäurepräparate. A. H. Allen[2]) giebt neuere Mittheilungen darüber. Das älteste derselben wurde durch Zusatz von roher Carbolsäure zu rohem Calciumsulfit dargestellt. Andere wendeten Calciumbisulfit oder andere Sulfite an. Weitere Mischungen wurden gemacht mit Kieselsäure, Torf, Gaskalk, Chlorkalk; ferner mit löslichen Salzen, wobei die Abzugsröhren weniger leicht verstopft werden, z. B. mit trockenem Borax. Als „Carbolsäure“ figurirten dabei nicht nur Producte, welche hauptsächlich Kresole und noch höhere Homologe des Phenols enthalten, sondern ungerechtfertigtermaßen sogar solche, aus denen die wirkliche Carbolsäure vorher ausgezogen worden ist; ja sogar solche, welche absichtlich mit neutralen Theerölen u. dgl. gemischt worden sind, was bis zu 50 Proc. geschehen ist. Neuerdings wird die Carbolsäure oder Kresylsäure des Steinkohlentheers häufig theilweise oder ganz ersetzt durch die rohe Mischung von phenolartigen Körpern, welche man aus dem Theer der Gichtgase von den mit bituminösen Kohlen betriebenen schottischen Hohöfen erhält (s. o.); es ist sicher nicht in Ordnung, dies ohne Angabe der Herkunft zu thun, selbst wenn diese Körper an antiseptischem Werthe den gewöhnlichen Phenolen nicht nachstehen.

---

[1]) Pharm. Centralhalle 1887, 28, 43; Berl. Ber. 20, Ref. 600. [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1887, p. 671.

Diese werden nach Allen's Vorschlag jetzt für sich dargestellt und so weit gereinigt, daß sie im frischen Zustande wasserhell sind; beim Stehen werden sie braungelb. Die Eigenschaften dieses Gemisches, welches als „Neosot" in den Handel kommt, erinnern an Holztheer-Kreosot, dem es auch in chemischer Beziehung am nächsten zu stehen scheint.

Zu S. 350. Carbolsäurepräparate. Sapocarbol der Chemischen Fabrik Eisenbüttel ist eine Lösung von Seife in roher Carbolsäure. Das „Creolin" von Pearson ist damit factisch so gut wie identisch [1]).

Zu S. 350. Carbolsäurepräparate. „Creolin" ist nach Biel (Chem. Zeitg. 1887, S. 1583) ein von Jeyes in London fabricirtes Desinfectionsmittel, dargestellt durch Ueberführung der höheren Homologen des Phenols (Nebenproduct von der Carbolsäurefabrikation) in zum größten Theil in Wasser lösliche Natronsalze. Die verschiedenen Nummern unterscheiden sich hauptsächlich durch den geringeren oder höheren (20 bis 40 Proc.) Gehalt an indifferenten Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt 210 bis 300°. Dieses Mittel wird für medicinische Zwecke empfohlen.

Prüfung von Carbolsäurepräparaten. Muter und de Koningh [2]) verwerfen das Verfahren von Koppeschaar und schlagen dafür ein anderes vor, welches auf nichts als die bekannte rohe Probe durch Behandlung mit Natronlauge und Messung des Volums der ungelösten Oele, sowie Ausscheidung der Carbolsäure mit Salzsäure unter Zusatz von Kochsalz herauskommt. Auch die anderen Vorschriften zur Prüfung von käuflicher Carbolsäure können nur ungefähre Annäherungswerthe geben.

Zu S. 359. Verwendung von Naphtalin. Krämer (a. a. O.) schätzt die 1887 verwendete Menge davon auf 5000 Tonnen.

Zu S. 360. Eine neue Albo-Carbonlampe ist von Kitson & Co. construirt worden; bei dieser soll die Leuchtkraft des Gases durch das Naphtalin um das 2- bis $2^1/_2$fache gesteigert werden (Dingl. Journ. **267**, 34).

Zu S. 382 u. 383. Verwendung des Pyridinbasengemisches aus der Theer-Reinigungssäure. Nach einem neuen Regulativ soll der Spiritus zu gewerblichen Zwecken mit 2 Proc. Holzgeist und 1 Proc. des obigen Pyridinbasengemisches denaturirt werden. Hierzu werden von Krämer und Löwenherz [3]) folgende Vorschriften für Prüfung der Pyridinbasen gegeben:

1) Farbe: soll die des Holzgeistes (nicht dunkler als heller Rheinwein) sein; doch soll in Rücksicht auf das Nachdunkeln der Pyridinbasen bei längerem Stehen noch eine Färbung bis zu der des Madeiraweins zulässig sein.

2) Verhalten gegen Cadmiumchlorid. 20 ccm einer Lösung von 1 ccm der Pyridinbasen in 250 ccm Wasser werden mit einer 5 procentigen wässerigen Lösung von Cadmiumchlorid versetzt; es soll nach wenigen Augenblicken eine deutliche Trübung entstehen.

---

[1]) Chem. Ztg. 1887, S. 1229. [2]) The Analyst 1887, p. 191; Chem. Ztg. 1887, Rep. S. 238. [3]) Chem. Ind. 1887, S. 426.

3) Siedepunkt. Das Destillat bei 140° (Thermometergefäß gerade unterhalb des Siederohrstutzens) soll mindestens 90 Proc. betragen.

4) Mischbarkeit mit Wasser. Beim Vermischen von 20 ccm mit 40 ccm Wasser dürfen auch nach längerem Stehen keine Oeltröpfchen ausgeschieden werden.

5) Wassergehalt. Beim Durchschütteln von 20 ccm Basen und 20 ccm Natronlauge von 1,4 specif. Gew. sollen nach einigem Stehenlassen mindestens 18 ccm der Basen abgeschieden werden.

6) Flüchtigkeit. 4 Tropfen des Basengemisches, auf einem Platinblech in die Flamme eines Bunsenbrenners gehalten, sollen mit rußender Flamme verbrennen und keinen Rückstand hinterlassen.

Zu S. 476. Ueber das Kalken der Kohlen behufs Vermehrung des Ausbringens an Ammoniak sind Versuche von Spice und von Walton Clark gemacht worden, welche das im Text Gesagte nicht wesentlich abändern (Dingl. Journ. **267**, 35).

Zu S. 478. Entfernung des Ammoniaks aus dem Leuchtgase ohne Scrubber durch Superphosphat. Nach neuesten Mittheilungen von Bunte[1]) hat sich dieses Verfahren in München seit 1882 sehr gut bewährt und rentirt. Man wendet es auf das aus den Condensationsvorrichtungen kommende Gas an, welches dadurch ohne Waschen von der letzten Spur Ammoniak befreit wird. Zur Beseitigung des Theers aus dem Gase ist zwischen den Exhaustoren und der Superphosphatreinigung ein Pelouze-Condensator (S. 25) aufgestellt, der so vorzüglich functionirt, daß sich in den untersten Lagen der Reinigerkasten nie eine Spur von Theer zeigt. Das Superphosphat nimmt hierbei etwa 30 Proc. des bei der Destillation der Steinkohle erzeugten Ammoniaks auf und wird, auf 7 bis 8 Proc. Stickstoff angereichert, wieder an die chemische Fabrik, welche das Superphosphat lieferte, zurückgegeben. — In der sich an den Vortrag knüpfenden Discussion wurde hervorgehoben, daß das Verfahren sich für kleine Gasanstalten weniger als für große eigne.

Zu S. 483. Ammoniak aus Generatorgasen nach Mond. In dem 23. Report on Alkali etc. Works, p. 22 sind folgende Angaben über sechsmonatlichen Betrieb des Mond'schen Apparates enthalten, wobei 12 bis 16 Tonnen Kohlen in 24 Stunden vergast wurden. Die angewendete Kleinkohle enthielt 1,3 bis 1,6 Proc. N, entsprechend 150 Pfd. engl. schwefelsauren Ammoniaks pro Tonne. Man bekam ein Gas von folgender Zusammensetzung:

Kohlendioxyd	14	bis	16	Proc.
Kohlenoxyd	8	„	10	„
Wasserstoff	23	„	25	„
Kohlenwasserstoffe	$2^1/_2$	„	$3^1/_2$	„
Stickstoff	$47^1/_2$	„	51	„

mit mehr oder weniger Wasserdampf. Dasselbe brennt mit rauchloser Flamme und wurde zur Heizung von Dampfkesseln ꝛc. gebraucht. Man verdampfte damit

[1]) Journ. f. Gasbel. 1887, S. 1061.

auf 1 Pfd. Kohle 4,8 Pfd. Wasser; außerdem noch 0,34 Pfd. Wasser durch Verbrennung der 3 bis 4 Proc. Theer, die sich condensirten. Hiervon geht jedoch der zum Betrieb des Generators verwendete Dampf ab, so daß 4,14 Pfd. Dampf auf 1 Pfd. Kohle übrig blieben. Dieselbe Kohle verdampft bei directer Feuerung unter denselben (Galloway-) Kesseln 6,65 Pfd. Wasser, also im Verhältniß von 1 : 1,6 für Mond'sche Generatorfeuerung gegenüber directer Feuerung. Dieser bedeutenden Minderleistung steht nun aber die Gewinnung von 66 Pfd. (= 29,88 kg) schwefelsaurem Ammoniak pro Tonne Kohlen gegenüber, welche bei heutigen Preisen nicht nur den Mehrverbrauch an Kohlen, sondern bei billiger Kleinkohle diese selbst ganz und gar bezahlen sollen.

Von dem Schwefel der Kohlen wird ein Theil durch das Ammoniak zurückgehalten, und da die Flamme rauchfrei ist, so wäre die Einführung dieses Systems, wenn es sich bewähren sollte, von sehr großer gesundheitlicher Wichtigkeit, abgesehen von der ungeheuren Menge Ammoniak, welche gewonnen werden könnte. Aber der weiten Ausbreitung dieses Systems wird sicher bald der Umstand entgegentreten, daß Kohle viel zu theuer und Ammoniak viel zu billig werden müßte, um es lohnend zu machen. Immerhin kann es unter günstigen Umständen großen Vortheil bieten.

Zu S. 543. Beseitigung des Schwefelwasserstoffs. Aus dem 20. Report on Alkali etc. Works, p. 50 erhellt, daß in Mittel-England im Jahre 1882 und 1883 folgende Anzahl von Einrichtungen zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs von der Gaswasser-Saturation bestand:

	1882	1883
1) Behandlung durch das Claus'sche Verfahren . .	0	1
2) Vollständige Verbrennung	28	7
3) Unvollständige Verbrennung	8	5
4) Einleiten in die Hydraulik der Gasfabrik . . .	2	3
5) Absorption durch Eisenoxyd.	9	27
6) Absorption durch Kalk	1	1
7) Verbrennung zur Schwefelsäurefabrikation . . .	5	6
8) Directe Ableitung durch den Schornstein . . .	8	8

Seitdem hat sich die 2. und 8. Rubrik bedeutend verringert. Für die anderen englischen Inspectionsdistricte sind ähnliche Angaben nicht vorhanden.

Anhang.

Tabelle

zur Vergleichung der specifischen Gewichte mit den Aräometern von Baumé, Cartier und Beck; nach Duflos.

(Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.)

Grade	Baumé	Cartier	Beck	Grade	Baumé	Cartier	Beck
0	—	—	0	17	0,952	0,955	0,9090
1	—	—	0,9941	18	0,946	0,948	0,9042
2	—	—	0,9983	19	0,940	0,941	0,8994
3	—	—	0,9826	20	0,933	0,934	0,8948
4	—	—	0,9770	21	0,927	0,928	0,8900
5	—	—	0,9714	22	0,921	0,921	0,8854
6	—	—	0,9659	23	0,915	0,914	0,8808
7	—	—	0,9604	24	0,909	0,908	0,8762
8	—	—	0,9550	25	0,903	0,901	0,8717
9	—	—	0,9497	26	0,898	0,895	0,8673
10	1,000	—	0,9444	27	0,892	0,889	0,8629
11	0,993	1,000	0,9392	28	0,886	0,883	0,8585
12	0,986	0,992	0,9340	29	0,881	0,877	0,8542
13	0,979	0,985	0,9289	30	0,875	0,871	0,8500
14	0,972	0,977	0,9239	31	0,870	0,865	0,8457
15	0,966	0,970	0,9189	32	0,864	0,859	0,8415
16	0,959	0,962	0,9139				

Tabelle zur Reduction des specifischen Gewichts leichter Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen auf die Normaltemperatur von 15,5° C. = 12,3° R. = 60° F.

1. Für specifische Gewichte von 0,880 und darunter.

Temperaturgr.	2	4	6	8	10	12	13½	15,5°	17½	19½	21½	23	25	27	29	
Abzuziehen	0,0105	0,009	0,008	0,006	0,0045	0,003	0,002	0	0,001	0,0025	0,004	0,0055	0,007	0,008	0,009	Zuzusetzen

2. Für specifische Gewichte zwischen 0,880 und 0,920.

Temperaturgr.	2	4	5½	7	9	10½	12	14	15,5°	17	19	20½	22	24	25½	27	29	
Abzuziehen	0,0100	0,0085	0,0075	0,0065	0,005	0,004	0,0025	0,001	0	0,001	0,0025	0,0035	0,005	0,006	0,007	0,008	0,0095	Zuzusetzen

3. Für specifische Gewichte zwischen 0,920 und 0,960.

Temp.	1½	3	4½	6	7	8½	10	11½	13	14	15,5°	17	18	19½	21	22½	24	25	26½	28	29½	
Abzuziehen	0,010	0,009	0,008	0,007	0,006	0,005	0,004	0,003	0,002	0,001	0	0,001	0,002	0,003	0,004	0,005	0,006	0,007	0,008	0,009	0,010	Zuzusetzen

Anmerkung. Die Reductionsscala ist nicht dieselbe für höhere oder niedrigere specifische Gewichte; daher sind drei verschiedene Tabellen gegeben. Wenn die beobachtete Temperatur *unter* der normalen ist, muß man die bezeichneten Größen von dem scheinbaren specifischen Gewichte *abziehen*, um das specifische Gewicht bei der Normaltemperatur zu erhalten; ist dagegen die beobachtete Temperatur *über* der normalen, so muß man die betreffenden Zahlen *zusetzen*.

Alphabetisches Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

J.

K.

L.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

